



**Joana Filipa de
Almeida Gomes**

**Caracterização química e granulométrica de PM_x de
emissões rodoviárias**



**Joana Filipa de
Almeida Gomes**

**Caracterização química e granulométrica de PM_x de
emissões rodoviárias**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Célia dos Anjos Alves, Investigadora Auxiliar do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho ao João Barbosa, pelo incansável apoio e motivação.

O júri

Presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

Professora Catedrática, Departamento de Ambiente e Ordenamento,
Universidade de Aveiro

Arguente

Professora Doutora Ana Isabel Calvo Gordaliza

*Profesora Ayudante Doctor, Departamento de Química y Física Aplicadas,
Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales, Universidad de León*

Orientadora

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes

Professora Associada, Departamento de Ambiente e Ordenamento,
Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer às minhas orientadoras pelo apoio e pelo suporte que me deram e que permitiram enriquecer este trabalho.

À Ana Calvo, Márcio Duarte e Danilo Custódio pelo apoio e companheirismo durante a execução da parte experimental e no decorrer da campanha de amostragem.

À Câmara Municipal de Braga, e às equipas da Albergaria da Sé, do Cristo-Rei e da Universidade do Minho, que nos acolheram tão bem durante a estadia em Braga. Um muito obrigado também ao Sr. Vicente, da CCDDR-N, pela disponibilidade e auxílio prestado.

Em especial, agradeço aos meus pais e irmão todo o apoio que me deram e continuam a dar, e por todo o esforço que fizeram para me ajudar a concretizar o meu sonho.

Por fim fica o agradecimento à Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento do presente trabalho, através do projeto URBE (Fontes emissoras de partículas primárias em atmosfera urbana, PTDC/AAC-AMB/117956/2010).

palavras-chave

Túnel rodoviário, fatores de emissão, PMx, carbono, gases

resumo

O principal objetivo desta dissertação consiste na caracterização das emissões provenientes de veículos rodoviários. Para tal e no âmbito do projeto URBE, foi desenvolvida uma campanha de amostragem ao longo de uma semana, no Túnel da Avenida da Liberdade em Braga. A campanha envolveu a monitorização de gases (CO_2 , CO e NO_x) e partículas em dois locais, um no interior do túnel e o outro no exterior, numa atmosfera de fundo urbano. O material particulado recolhido, com o auxílio de um amostrador de elevado caudal, foi dividido em 4 gamas de tamanhos ($\text{PM}_{0,5}$; $\text{PM}_{0,5-1}$; $\text{PM}_{1-2,5}$ e $\text{PM}_{2,5-10}$) e foi analisado o seu conteúdo em carbono, recorrendo a um sistema de análise termo-ótico de transmitância, e em elementos, com base nas técnicas de ICP-MS e ICP-AES.

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que o material particulado mais fino ($\text{PM}_{0,5}$) tem um contributo de 53% para o aerossol total recolhido, enquanto a fração mais grosseira ($\text{PM}_{2,5-10}$) contribui apenas com 12%. É ainda possível verificar que a fração carbonosa também contribui maioritariamente para a fração fina, encontrando-se nela 88% do EC e 67% do OC presentes nas PM_{10} .

A análise dos elementos predominantes no aerossol revelou que os mesmos podem ser subdivididos em dois grupos. O Fe, Ba, Mo, Zn e o Cu são mais abundantes no intervalo de diâmetros entre 1 e 2 μm e estão associados ao desgaste mecânico dos pneus e travões. Por sua vez o Ca, Al, K, Sr e Ti apresentam um diâmetro médio superior a 2 μm , sendo apontados como elementos característicos da ressuspensão do solo.

Ainda no âmbito deste estudo foram calculados os fatores de emissão do material particulado, fração carbonosa, elementos e dos gases predominantemente emitidos pelos veículos (CO, CO_2 e NO_x). Os valores obtidos são ligeiramente inferiores aos encontrados para outros túneis, contudo dentro das gamas apresentadas pelo inventário EMEP/EEA.

keywords

Road tunnel, emission factors, PM_x , carbon, gases

abstract

The main objective of this work is to characterize the exhaust and non-exhaust vehicle emissions. For this purpose and within the scope of the URBE project, a sampling campaign was carried out over a week in the Avenida da Liberdade Tunnel, in Braga (Portugal). The campaign encompassed the monitoring of gases (CO_2 , CO , NO_x) and particles at two sites, one in the tunnel and another at an urban background location. Particulate matter collected with a high volume sampler was divided into four size ranges ($PM_{0,5}$; $PM_{0,5-1}$; $PM_{1-2,5}$ and $PM_{2,5-10}$). Its carbon content was determined using a thermal optical transmittance system, whereas elements have been analysed by ICP-MS and ICP-AES. According to the results it can be seen that the finest particulate matter ($PM_{0,5}$) represent 53% of the total aerosol mass, while the coarse fraction ($PM_{2,5-10}$) contributed to only 12%. It is also possible to verify that the carbonaceous fraction is largely concentrated in the finest range, encompassing 88% of the EC and 67% of the OC present in PM_{10} .

The analysis of the predominant elements in the aerosol revealed that they can be divided into two groups. Fe, Ba, Mo, Cu and Zn are more abundant in the range of diameters between 1 and 2 μm and are associated with mechanical wear of the tyres and brakes. In turn Ca, Al, K, Sr and Ti have an average diameter greater than 2 μm and are pointed out as characteristic elements of soil resuspension.

In this study, emission factors of particulate matter, carbonaceous constituents, elements and vehicle exhaust gases (CO , CO_2 and NO_x) were also calculated. The obtained values were slightly lower than those found for other tunnels, but within the ranges presented by the EMEP / EEA inventory.

Índice

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Índice de figuras

Índice de tabelas

Lista de abreviaturas

Lista de elementos e compostos químicos

1. Introdução	25
1.1 Enquadramento do Projeto	25
1.2 Objetivos do trabalho	27
2. Revisão Bibliográfica	29
2.1 O aerossol atmosférico	29
2.2 O aerossol carbonoso	33
2.2.1 Carbono elementar	33
2.2.2 Carbono Orgânico	34
2.2.3 Carbonatos	34
2.3 Contributo das emissões do tráfego rodoviário para a formação do aerossol	35
2.3.1 Emissões de não exaustão	35
2.3.2 Emissões de Exaustão	42
2.3.3 Metodologias de avaliação das emissões de tráfego	44
2.3.4 Evolução da legislação	47
3. Parte experimental	49
3.1 Amostragem	49
3.2 Técnicas analíticas	52
3.2.1 Sistema de análise termo-ótico de transmitância	52

3.2.2 Espectroscopia de massa por plasma induzido e Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido	55
3.3 Metodologias de cálculo	56
3.3.1 Fatores de Emissão (FE)	56
3.3.2 Fatores de Enriquecimento (FEn)	56
4. Resultados e discussão	59
4.1 Variação do volume de tráfego	59
4.2 Concentrações mássicas	60
4.2.1 Material Particulado	60
4.2.2 Fração carbonosa	62
4.2.3 Elementos	65
4.3 Distribuições granulométricas	72
4.4 Fatores de Emissão	75
5. Conclusões	85
6. Trabalho Futuro	87
7. Referências	89

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do ciclo de vida das partículas na atmosfera (Adaptado de Pöschl, 2005)	30
Figura 2 – Esquema representativo da distribuição por tamanhos do aerossol atmosférico (Adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts Jr, 2000)	31
Figura 3 - Distribuição de tamanho das partículas de exaustão (Adaptado de Kittelson, 1998)	43
Figura 4 – Localização do Túnel da Avenida da Liberdade, na cidade de Braga	51
Figura 5 – Exemplo de um conjunto de filtros utilizado no túnel, após amostragem	52
Figura 6 - Representação esquemática do analisador termo-ótico do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (Adaptado de Cerqueira et al., 2004)	53
Figura 7 - Representação esquemática do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-ótico (Adaptado de Afonso et al., 2004)	54
Figura 8 - Variação do volume médio de veículos que circulou no túnel durante o período de amostragem	59
Figura 9 - Variação do volume de tráfego e distribuição da concentração mássica de partículas pelas diferentes gamas de tamanhos, ao longo da semana	61
Figura 10 – Concentração média e desvio padrão do material particulado, no interior e exterior do túnel	61
Figura 11 - Representação gráfica das diferentes frações que compõem o material particulado analisado	67
Figura 12 - Fatores de enriquecimento dos elementos químicos analisados, nas quatro frações granulométricas em estudo, em relação ao material telúrico	71
Figura 13 - Distribuição granulométrica da concentração mássica de partículas, típica de um dia de amostragem	72
Figura 14 - Distribuição granulométrica da concentração de carbono elementar e orgânico presente nas partículas	72
Figura 15 - Distribuição granulométrica da concentração dos elementos presentes nas partículas	74
Figura 16 - Fatores de emissão dos elementos presentes nas PM _x	76

Figura 17 - Variação da concentração de monóxido e dióxido de carbono ao longo de um dia típico de amostragem 77

Figura 18 - Variação da concentração de NO, NO₂ e NO_x, ao longo de um dia típico de amostragem 78

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Emissão de partículas primárias de EC e OC, provenientes da queima de combustíveis fósseis, com diâmetro aerodinâmico até 2 μm , para o ano de 2000 (Adaptado de IPCC 2001)	35
Tabela 2 - Composição dos pneus dos veículos de passageiros na União Europeia (Adaptado de Milani et al., 2004)	37
Tabela 3 – Fração mássica de metais presentes nos pneus dos veículos de passageiros, em mg.kg^{-1} (Adaptado de Thorpe e Harrison, 2008)	37
Tabela 4 – Fração mássica de metais presentes nas pastilhas dos travões e nas partículas geradas pelo desgaste dos travões, em mg.kg^{-1} (Adaptado de Thorpe e Harrison, 2008)	40
Tabela 5 - Consumo típico de combustível por categoria de veículo, em função da distância percorrida (Adaptado de Ntziachristos et al., 2012).	47
Tabela 6 – Concentração dos elementos presentes na camada superior da crosta terrestre (Adaptado de Wedepohl, 1995)	57
Tabela 7 - Concentração mássica média do material particulado em suspensão	60
Tabela 8 - Concentração e frações mássicas dos constituintes carbonosos do material particulado	62
Tabela 9 - Comparação das concentrações mássicas de material particulado e da fração carbonosa, relativas às PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, obtidos no Túnel da Avenida da Liberdade (Braga), com valores da literatura	64
Tabela 10 - Fração mássica dos elementos presentes nas PM_{10} (última coluna) e contributo percentual dos elementos para as diferentes gamas de tamanhos	66
Tabela 11 - Razões entre os elementos predominantes na composição do material particulado, proveniente das emissões em túnel rodoviário, para as diferentes frações granulométricas analisadas	68
Tabela 12 - Fatores de emissão do material particulado e da fração carbonosa	76
Tabela 13 – Concentrações e fatores de emissão dos gases predominantemente emitidos pelos veículos	78
Tabela 14 - Comparação dos fatores de emissão calculados para as $\text{PM}_{2,5}$, em $\text{mg.veic}^{-1}.\text{km}^{-1}$, obtidos no Túnel da Avenida da Liberdade (Braga) com valores da literatura	80

Tabela 15 - Comparação dos fatores de emissão calculados para as PM_{10} , em $mg.veic^{-1}.km^{-1}$, obtidos no Túnel da Avenida da Liberdade (Braga) com valores da literatura 81

Tabela 16 - Comparação das concentrações, dos principais gases emitidos pelos veículos, no interior de túneis rodoviários 82

Tabela 17 - Comparação dos fatores de emissão de CO, CO₂ e NO_x, calculados para o Túnel de Braga, com outros estudos 83

Lista de abreviaturas

e.g. – Por exemplo

et al. – E outros

EUA – Estados Unidos da América

FE – Fatores de emissão

FEn – Fatores de enriquecimento

ICP-AES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido

ICP-MS – Espectroscopia de massa por plasma induzido

NQ – Não quantificável

PM – Material particulado

PM₁₀ – Partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm

PM_{2,5} – Partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm

Lista de elementos e compostos químicos

- Elementos

Al – Alumínio

As – Arsénio

Ba – Bário

Be – Berílio

Bi – Bismuto

Ca – Cálcio

Cd – Cádmio

Ce – Cércio

Co – Cobalto

Cr – Crómio

Cu – Cobre

Eu – Európio

Fe – Ferro

K – Potássio

La – Lantânio

Li – Lítio

Mg – Magnésio

Mn – Manganésio

Mo – Molibdénio

Na – Sódio

Nb – Nióbio

Nd – Neodímio

Pb – Chumbo

Pr – Praseodímio

Rb – Rubídio

S – Enxofre

Sb – Antimónio

Se – Selénio

Si – Silício

Sm – Samário

Sn – Estanho

Sr – Estrôncio

Th – Tório

Ti – Titânio

V – Vanádio

Zn – Zinco

Zr – Zircônio

- Moléculas

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

HClO₄ – Ácido perclórico

HF – Ácido fluorídrico

HNO₃ – Ácido nítrico

NO – Monóxido de azoto

NO₂ – Dióxido de carbono

NO_x – Óxidos de azoto

- Grupos

CC – Carbonatos

EC – Carbono elementar

OC – Carbono orgânico

PC – Carbono pirolítico

TC – Carbono total

1. Introdução

1.1 Enquadramento do Projeto

As partículas atmosféricas desempenham um especial papel no que diz respeito às alterações atmosféricas e aos efeitos na saúde humana, visibilidade e património edificado e como tal são um motivo de interesse científico. Em 2008 surge a Diretiva Europeia da Qualidade do Ar 2008/50/CE que fixa valores para a concentração mássica de partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a 10 e 2,5 μm (PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$). Contudo os valores alvo são frequentemente excedidos em diversas áreas urbanas europeias, sendo o tráfego automóvel apontado por diversos estudos (Almeida et al., 2005; Negral et al., 2008; Rodríguez et al., 2004; Keuken et al., 2013; Sundvor et al., 2012) como um dos principais responsáveis pelos níveis observados.

De modo a desenvolver e implementar medidas de mitigação adequadas torna-se necessário identificar e quantificar as principais fontes emissoras de partículas. Neste âmbito surgem os modelos de recetor, que a partir de uma interpretação estatística de dados, baseada na conservação da massa, atribuem as concentrações observadas de material particulado a fontes específicas (Hopke, 2003).

Nos Estados Unidos da América (EUA) o modelo mais utilizado é o Balanço Químico de Massas (CMB), que implica um conhecimento *à priori* das fontes maioritárias de material particulado e das características químicas das respetivas emissões. Porém devido à inexistência de perfis de emissão típicos para a Europa, que possui uma frota automóvel diferente da americana, com menos potência e com uma maior percentagem de veículos com motores *diesel* (Plotkin, 2007), o CMB possui uma aplicação limitada, sendo mais usual a utilização de modelos como a Factorização Positiva de Matrizes (PMF) que não requer o conhecimento da composição química das emissões de cada fonte (Amato et al., 2009; Karanasiou et al., 2009).

Com o intuito de ultrapassar as limitações encontradas na aplicação de modelos de CMB, surge o projeto URBE, Fontes emissoras de partículas primárias em atmosfera urbana, uma iniciativa da Universidade de Aveiro (UA) em parceria com o Conselho Superior de Investigação Científica (CSIC) de Barcelona e o Instituto Francês das Ciências e Tecnologias dos Transportes (IFSTTAR). Os principais objetivos deste projeto consistem

na caracterização das partículas emitidas pelas fontes que se julgam ser as que mais contribuem para os níveis de $PM_{2,5}$ e PM_{10} na atmosfera urbana, nomeadamente o tráfego rodoviário, a restauração e a queima de biomassa e ainda na criação de perfis de emissão dessas fontes, que permitam melhorar a aplicação de modelos de recetor na Europa.

A presente dissertação de mestrado enquadra-se no projeto URBE e foca-se nas emissões de material particulado pelo tráfego rodoviário. A inovação deste trabalho relaciona-se com a obtenção de fatores de emissão e caracterização química detalhada de partículas segregadas por tamanhos, o que permite separar mais facilmente os contributos dos distintos tipos de emissões rodoviárias (exaustão e não exaustão e dentro destas, as emissões de desgaste dos pneus e travões, ressuspensão, entre outras). Os trabalhos publicados, na sua maioria, reportam apenas PM_{10} e $PM_{2,5}$.

1.2 Objetivos do trabalho

O objetivo desta dissertação consiste na caracterização das emissões de exaustão e não exaustão do parque automóvel nacional, no interior de um túnel rodoviário, nomeadamente na determinação da distribuição de tamanhos das partículas do aerossol ($PM_{0,5}$; $PM_{0,5-1}$; $PM_{1-2,5}$ e PM_{10}) e da composição das partículas relativamente ao conteúdo em carbono e elementos. O segundo objetivo passa pela determinação de fatores de emissão em condições de circulação reais, quer para o material particulado, quer para o seu conteúdo.

No final deste trabalho espera-se contribuir para a criação de perfis de emissão rodoviários adequados à frota de veículos nacional, de modo a melhorar a base de dados europeia e a aplicação de modelos de recetor como o Balanço Químico de Massas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 O aerossol atmosférico

A poluição atmosférica é, usualmente, definida como uma condição atmosférica na qual as substâncias estão presentes em concentrações mais elevadas do que as normalmente encontradas, produzindo efeitos significativos, nos seres humanos, animais, vegetação ou materiais, bem como efeitos no clima global, provocando interferências na distribuição da pluviosidade e no balanço térmico do Planeta (Oliveira, 2006).

O aerossol atmosférico é um indicador evidente do fenómeno da poluição atmosférica. Consiste na suspensão de partículas (sólidas ou líquidas), num meio gasoso, com dimensões superiores a $0,001\ \mu\text{m}$ e inferiores a $100\ \mu\text{m}$, cuja permanência na atmosfera se estende por períodos de tempo significativos (Seinfeld e Pandis, 1998).

O interesse científico pelos aerossóis atmosféricos começou a manifestar-se a partir do século XVIII, na era do Iluminismo, acompanhando o rápido desenvolvimento verificado em diversas áreas das ciências naturais. Surgiram, neste período, diversas teorias focalizadas essencialmente na origem da matéria particulada e nas consequências da sua presença na atmosfera. No final do século XIX, Udden relata os estudos de vários geólogos, nos quais se estabelece a conexão entre a formação do solo e a presença dos aerossóis na atmosfera. Simultaneamente, os meteorologistas reconhecem as múltiplas influências que os aerossóis exercem na formação da precipitação, na visibilidade atmosférica e no balanço térmico e radiativo (Alves, 2001).

O aerossol pode ser classificado como natural ou antropogénico e também como primário, quando as partículas são diretamente injetadas para a atmosfera a partir de fontes como a queima de biomassa ou combustíveis fósseis, erupções vulcânicas, ressuspensão do solo, sal marinho e transporte pelo vento, ou como secundário, quando a sua formação se deve a processos de conversão gás-partícula na atmosfera, onde novas partículas são formadas por nucleação e/ou condensação de vapores e gases precursores.

Tanto o aerossol primário como o secundário podem ser originados por atividades antropogénicas ou naturais. A contribuição relativa destes processos depende do tipo de emissões locais, bem como das condições meteorológicas e das condições químicas na

atmosfera. A origem das partículas determina a composição química do aerossol, a sua distribuição de tamanhos e geográfica (Jacobson et al., 2000).

Na atmosfera as partículas são sujeitas a diversas interações e transformações, físicas e químicas que alteram o seu tamanho, estrutura e composição (Figura 1). Nas nuvens, formadas por condensação do vapor de água em partículas do aerossol já existentes, dá-se o envelhecimento das mesmas. Estas partículas já modificadas podem continuar envolvidas em processos de evaporação/condensação e coagulação das gotas das nuvens ou dos cristais de gelo, sendo este fenómeno denominado processamento nas nuvens. A remoção do aerossol atmosférico pode ocorrer por deposição húmida. Este processo, relacionado com fenómenos de precipitação é o principal sumidouro do aerossol. O aerossol também pode ser removido da atmosfera, por deposição seca que se prende com a ação da gravidade, o transporte convectivo, difusão e adesão à superfície terrestre. A deposição seca é pouco importante à escala global mas torna-se relevante numa escala local devido aos efeitos na qualidade do ar, na saúde e nos edifícios (Pöschl, 2005).

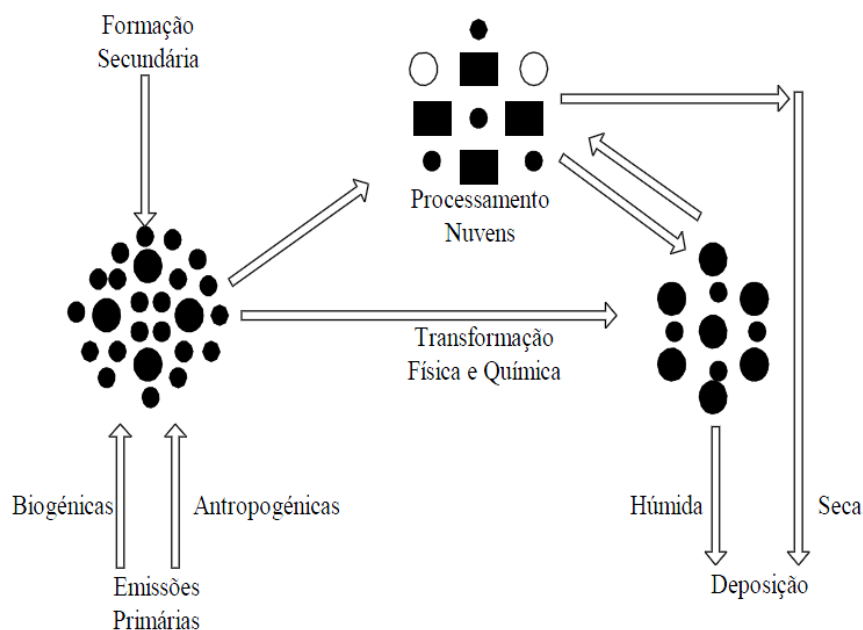


Figura 1 - Representação esquemática do ciclo de vida das partículas na atmosfera
(Adaptado de Pöschl, 2005)

Uma das propriedades do aerossol mais utilizadas para o caracterizar é o seu tamanho. Segundo Finlayson-Pitts e Pitts Jr (2000) é possível distribuir as partículas em quatro

modos (Figura 2), que incluem, as partículas ultrafinas ($< 0,01 \mu\text{m}$), os núcleos de *Aitken* ($0,01 - 0,08 \mu\text{m}$), as partículas no modo de acumulação ($0,08 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$) e as partículas grosseiras ($> 2 \mu\text{m}$). Estes modos incluem, respetivamente, as partículas resultantes da conversão gás-partícula, as partículas formadas por coagulação com outras partículas e condensação heterogénea e as partículas produzidas por processos mecânicos. As partículas pertencentes ao modo grosseiro são as que possuem maiores diâmetros aerodinâmicos, sendo consequentemente retiradas rapidamente da atmosfera por processos de sedimentação gravítica, formação de nuvens e precipitação. Por sua vez, as partículas de menores dimensões apresentam tempos de vida mais curtos, na ordem dos minutos, devido à sua rápida coagulação com outras partículas.

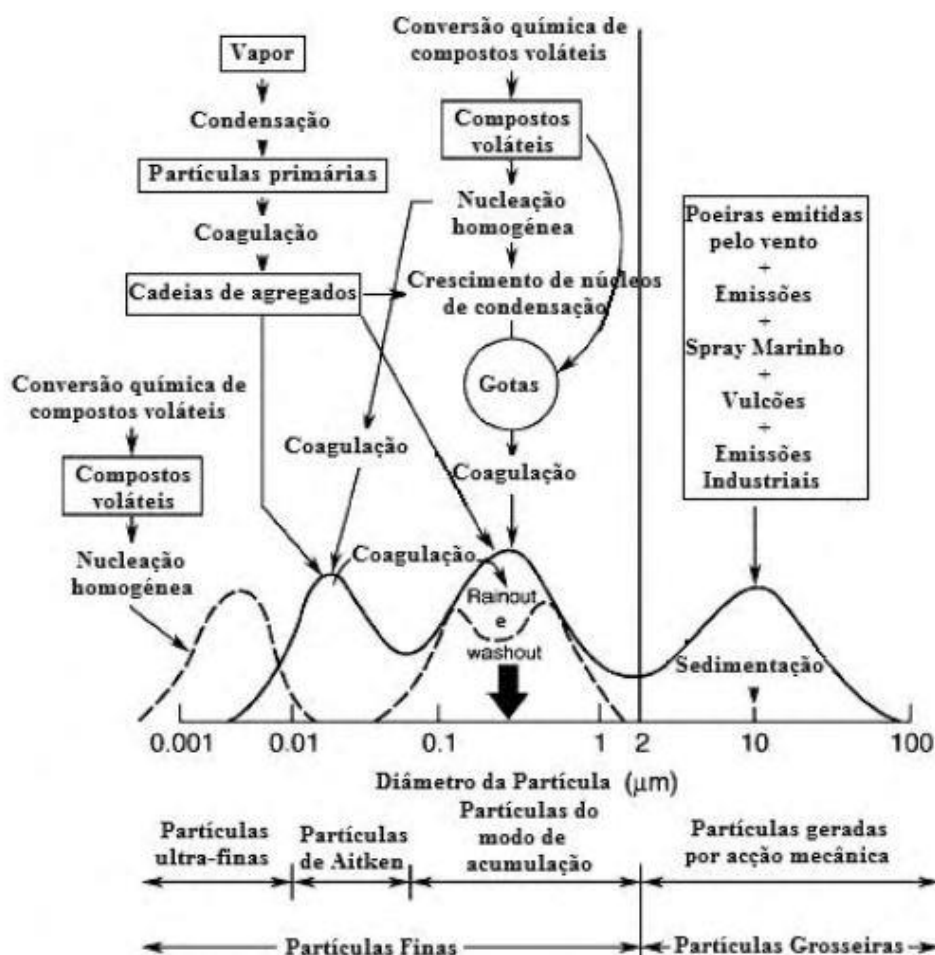


Figura 2 – Esquema representativo da distribuição por tamanhos do aerossol atmosférico
(Adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts Jr, 2000)

Apesar da existência desta classificação, em estudos científicos as partículas são frequentemente subdivididas em apenas duas frações. As partículas que apresentam um diâmetro inferior a 2,5 μm são denominadas partículas finas, enquanto as partículas com um diâmetro superior são intituladas de partículas grosseiras (Seinfeld e Pandis, 2006). Estas duas frações são formadas por diferentes processos, como referido anteriormente, e estão sujeitas a diferentes transformações. Consequentemente as propriedades óticas, as composições químicas e os seus efeitos serão distintos.

A fração fina do material particulado é essencialmente composta por partículas emitidas antropogenicamente ou formadas por processos secundários e tendem a apresentar características ácidas. Na sua composição estão presentes iões solúveis em água como o sulfato, nitrato e amónio, compostos orgânicos e inorgânicos de carbono e ainda alguns metais pesados, emitidos por processos a altas temperaturas, como chumbo, cádmio, arsénio, vanádio e níquel (Seinfeld e Pandis, 2006).

Por sua vez a fração grosseira é composta por elementos típicos da crosta terrestre (silício, cálcio, magnésio, alumínio e ferro), sal marinho e partículas orgânicas biogénicas (pólen, esporos e fragmentos de plantas) (Seinfeld e Pandis, 1998), apresentando assim características mais básicas.

As partículas em suspensão acarretam vários efeitos no meio ambiente, sendo a redução da visibilidade o mais perceptível impacto da poluição do ar (Almeida, 2008). Os aerossóis interferem direta ou indiretamente no clima, alterando o balanço radiativo do sistema terrestre, as propriedades microfísicas, e a quantidade e tempo de vida das nuvens (Solomon et al., 2009). Assim, trazem repercussões para a saúde humana, podendo contribuir para doenças pulmonares, principalmente quando os aerossóis são sobretudo constituídos por partículas submicrométricas que se caracterizam por serem as que mais profundamente penetram no aparelho respiratório (Pio et al., 1992; Bernstein et al., 2004; Laumbach e Kipen, 2012). A adsorção de compostos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) pelos tecidos pulmonares é também prejudicial à saúde humana, uma vez que estes compostos, emitidos por fontes de combustão incompleta, em especial pelo tráfego rodoviário, têm efeitos cancerígenos (Petzold e Niessner, 1995).

2.2 O aerossol carbonoso

Um dos principais componentes do aerossol atmosférico é o aerossol carbonoso. O material carbonoso pode representar em média 10 a 40% da massa total do aerossol urbano (Petzold e Niessner, 1995; Pio et al., 2011). Segundo Nunes e Pio (1993) em áreas suburbanas e industrializadas, cerca de 80% da massa carbonosa está presente no modo fino do aerossol.

A fração de material carbonoso ou carbono total (TC) do aerossol é composta por uma mistura de substâncias que contém carbono, classificadas em três componentes principais, denominadas por carbono elementar (EC), carbono orgânico (OC) e carbonatos (CC). Destas frações a que apresenta maior relevo é a de EC, devido às suas propriedades óticas e ao facto de ser um importante traçador de emissões de combustão, que caracterizam esta fração do material carbonoso (Pinho, 2011). O carbonato ocorre em níveis vestigiais, podendo contudo atingir concentrações superiores em regiões onde dominam formações calcárias ou fontes antropogénicas que utilizem estes materiais nos seus processos.

2.2.1 Carbono elementar

Existem diversas designações para a fração de cor negra da matéria carbonácea: carbono negro, carbono grafítico, carbono refratário, carbono não extraível e carbono livre. Os diferentes termos são utilizados de acordo com as diferentes técnicas de determinação analítica. Contudo não representam exatamente a mesma fração do aerossol carbonoso (Oliveira, 2006).

O carbono negro representa todo o carbono de cor negra, que absorve eficazmente a radiação visível, envolvendo também alguns compostos orgânicos complexos (Afonso et al., 2004). Este termo é mais utilizado em processos atmosféricos que envolvem radiação e em medições baseadas em métodos óticos.

A designação carbono elementar encontra-se associada aos métodos de análise químicos e térmicos, baseados na determinação da fração mais refratária do aerossol carbonoso (Gelencsér, 2004) e identifica o carbono que não volatiliza abaixo de uma dada temperatura, geralmente 550°, em condições anóxicas (Bond e Bergstrom, 2006).

O carbono elementar é um resíduo da combustão incompleta e, como tal, um indicador inequívoco de emissões primárias. Em ambientes urbanos fortemente afetados por emissões automóveis, as emissões resultantes da exaustão dos veículos *diesel* têm sido reconhecidas como a principal fonte de partículas de EC (Petzold e Niessner, 1995)

Ao longo do texto a fração carbonosa de cor negra do aerossol será designada de carbono elementar, uma vez que as análises efetuadas no âmbito da presente dissertação, para a determinação desta fração, são realizadas tendo por base um método termo-ótico.

Segundo Sánchez et al. (2009) em atmosferas de fundo urbano na Europa a contribuição do EC é de 5-9% de $PM_{2,5}$ e 1-6% de $PM_{2,5-10}$.

2.2.2 Carbono Orgânico

O carbono orgânico pode ser emitido diretamente pela fonte, como a queima de combustíveis e neste caso é designado de OC primário mas pode também ser formado “*in situ*” por condensação de produtos pouco voláteis da foto-oxidação de hidrocarbonetos, sendo denominado de OC secundário (Seinfeld e Pandis, 1998).

As partículas de carbono orgânico representam uma mistura complexa de muitas classes de compostos orgânicos, onde se incluem hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, aldeídos, álcoois e ácidos gordos (Alves et al., 2001). Estas partículas apresentam um índice de refração semelhante ao das partículas de sulfato responsáveis pela dispersão da radiação solar e contribuem assim para a degradação da visibilidade e para o arrefecimento terrestre (Sarkar et al., 2001).

Em diversas regiões do mundo o carbono orgânico representa entre 10 a 50% da concentração mássica total do aerossol (Sánchez de la Campa et al., 2009).

2.2.3 Carbonatos

Os carbonatos são compostos inorgânicos que representam uma pequena fração do aerossol atmosférico, quando comparados com a fração relativa ao carbono orgânico e elementar, sendo responsáveis por menos de 5% da massa de carbono particulado total do

aerossol (Appel et al., 1976; Hamilton e Mansfield, 1991; Ohta e Okita, 1984; Pio et al., 1994).

A principal origem dos carbonatos consiste na erosão de rochas carbonatadas. Porém outras fontes como a abrasão das ruas, locais de construção, exploração de rochas e poeiras provenientes do deserto contribuem para o enriquecimento desta fração (Jankowski et al., 2008).

2.3 Contributo das emissões do tráfego rodoviário para a formação do aerossol

O tráfego rodoviário, especialmente em áreas urbanas, é a principal fonte de aerossol antropogénico primário e secundário (Calvo et al., 2013). Estima-se que as emissões anuais globais de carbono elementar e orgânico, provenientes desta fonte, na fração do aerossol inferior a 2 μm sejam de 6,6 e 28,0 Tg.ano^{-1} , respetivamente (Tabela 1).

Tabela 1 - Emissão de partículas primárias de EC e OC, provenientes da queima de combustíveis fósseis, com diâmetro aerodinâmico até 2 μm , para o ano de 2000 (Adaptado de IPCC 2001)

	Hemisfério Norte	Hemisfério Sul	Global	Mínimo	Máximo
EC (Tg.ano^{-1})	6,5	0,1	6,6	6,0	8,0
OC (Tg.ano^{-1})	28,0	0,4	28,0	10,0	30,0

As emissões provenientes do transporte rodoviário podem ser subdivididas em duas categorias, emissões de exaustão e emissões de não exaustão.

2.3.1 Emissões de não exaustão

Segundo Querol et al. (2004), as fontes de emissões de exaustão e não exaustão contribuem aproximadamente com quantidades iguais para o total de emissões de material particulado provenientes do tráfego rodoviário.

As emissões de não exaustão incluem as partículas geradas pelo desgaste dos travões e dos pneus, abrasão da superfície da estrada, corrosão de componentes do veículo como a embraiagem ou o chassis, e ressuspensão da poeira presente na estrada (Luhana et al., 2004; Pant e Harrison, 2013; Thorpe e Harrison, 2008)

Um dos maiores constrangimentos ao analisar o material particulado de não exaustão deve-se à dificuldade em distinguir as emissões provenientes dos pneus, travões e poeira da estrada, uma vez que a sua composição química é muitas vezes similar. A variabilidade da composição dos pneus e dos travões depende do construtor, tornando assim difícil estabelecer a sua composição apenas com base em medições ambientais (Pant e Harrison, 2013).

- Desgaste dos pneus

As partículas emitidas pelo desgaste dos pneus são formadas por forças de cisalhamento entre o pneu e a superfície da estrada, dando origem à fração grosseira (Kupiainen et al., 2005; Rogge et al., 1993). A quantidade, o tamanho e a composição química das partículas são influenciadas por diversos fatores, como as características do pneu e do veículo, a construção do pavimento da estrada e o modo de condução (Thorpe e Harrison, 2008). Segundo Luhana et al. (2004) o diâmetro médio das partículas diminui com o aumento da velocidade, podendo assim ser este um importante fator para a variabilidade de resultados encontrados na literatura, que apontam que entre 1 a 15% da massa de material proveniente do desgaste dos pneus corresponde a PM_{10} .

Tipicamente um veículo de passageiros europeu possui pneus, em média, com cerca de 8 kg cada, que perdem entre 1 e 1,5 kg de peso durante a sua vida útil de serviço, a qual normalmente ronda os 3 anos ou 50-60000 km (Thorpe e Harrison, 2008). A taxa de desgaste dos pneus pode variar entre os 16 e os 30 $mg.pneu^{-1}.km^{-1}$. Contudo, a literatura revela que esta taxa pode apresentar uma gama bastante mais ampla, entre 10 e 90 $mg.pneu^{-1}.km^{-1}$ (Dannis, 1974; Kolioussis e Pouftis, 2000). A composição típica dos pneus europeus é apresentada na Tabela 2. Na Tabela 3 são dadas a conhecer as frações mássicas típicas de metais presentes nos pneus dos veículos de passageiros, referidas por vários autores.

Tabela 2 - Composição dos pneus dos veículos de passageiros na União Europeia
(Adaptado de Milani et al., 2004)

Material	Veículos de passageiros
Borracha	47,0%
Carbono negro *	21,5%
Metais	16,5%
Têxtil	5,5%
Óxido de zinco	1,0%
Enxofre	1,0%
Aditivos	7,5%

*Em determinadas tipologias de pneus uma parte do carbono negro pode ser substituída por sílica

Tabela 3 – Fração mássica de metais presentes nos pneus dos veículos de passageiros, em mg.kg⁻¹ (Adaptado de Thorpe e Harrison, 2008)

Metais	Hildemann et al., 1991	Legret e Pagotto, 1999	Kennedy et al., 2002
Al	470	-	7-129
Ba	370	-	10,4-166
Ca	2000	-	100-1680
Cd	-	2,6	<0,05-0,34
Co	-	-	0,5-4,1
Cr	30	-	<1-2
Cu	490	1,8	<1-2
Fe	4600	-	40-220
K	380	-	110-410
Mg	-	-	<4-37
Mn	100	-	0,8-2,5
Na	-	-	120-530
Ni	50	-	<1-3
Pb	160	6,3	1-5,7
Sb	-	-	<0,2-0,9
Sr	40	-	<0,5-2,6
Ti	560	-	-
Zn	430	10250	5650-9640

- Desgaste dos travões

Durante a travagem forçada de um veículo as pastilhas dos travões estão sujeitas a um forte aquecimento, provocado pelo atrito, que promove o desgaste destes componentes. O desgaste das pastilhas dos travões, bem como do seu revestimento gera material particulado que posteriormente é libertado para o ambiente a uma taxa que varia entre 10 e 20 mg.veic⁻¹.km⁻¹, no caso de veículos de passageiros, podendo atingir valores até quatro vezes superiores no caso de veículos pesados (Luhana et al., 2004). De acordo com Iijima et al. (2007) os veículos de passageiros emitem aproximadamente 44 g.veic⁻¹.ano⁻¹ de material particulado, unicamente provenientes do desgaste dos travões.

A taxa de desgaste dos travões é influenciada principalmente pela composição das pastilhas dos travões, que é variável de acordo com o fabricante, pelo modo de condução a que os travões são submetidos, peso e histórico de manutenção do veículo e pela gravidade da travagem, ou seja, a taxa de desaceleração. Estes fatores influenciam também as características físicas e químicas das partículas emitidas (Thorpe e Harrison, 2008).

As pastilhas dos travões são constituídas por cinco componentes principais, nomeadamente (Chan e Stachowiak, 2004):

- Fibras: são responsáveis por 6 a 35% da massa do revestimento e fornecem resistência mecânica. Na sua composição estão presentes vários metais, carbono, vidro e fibra sintética de aramida;
- Abrasivos: aumentam o atrito e mantêm a limpeza das superfícies de contacto, representando 10% do material de revestimento. As substâncias usadas são fundamentalmente óxidos de alumínio, de ferro, zircónio e cromo;
- Lubrificantes: compõem entre 5 a 29% da guarnição das pastilhas dos travões e controlam as taxas de desgaste. Alguns dos compostos usados incluem a grafite, silicatos, sulfuretos e óxidos metálicos;
- Enchimentos: sais de bário, calcite e mica são algumas das substâncias usadas para melhorar o fabrico das pastilhas dos travões e para reduzir os custos associados. O enchimento varia entre os 15 e os 70% das pastilhas;
- Ligantes: são um componente importante para manter a integridade estrutural das pastilhas e fornecer estabilidade térmica. Na sua composição estão

presentes resinas fenólicas e compostos de borracha. A proporção de material ligante pode variar entre os 20 e os 40%.

De acordo com resultados experimentais as diferentes fórmulas usadas na construção das pastilhas dos travões exercem uma grande influência nas propriedades químicas e físicas das partículas geradas aquando da abrasão dos travões.

As emissões provenientes desta fonte são o resultado de um processo mecânico e como tal é expectável que o material particulado resultante pertença maioritariamente à fração grosseira. Porém alguns estudos, realizados com dinamómetro, apontam o contrário e uma das justificações passa pela possibilidade de ocorrer uma subamostragem do material particulado grosseiro, que fica muitas vezes retido nas rodas e nas caixas dos travões. A segunda explicação proposta indica que a vaporização de alguns compostos voláteis, seguida da sua condensação pode ser responsável pelas elevadas proporções encontradas de material na fração fina (Cha et al., 1983; Garg and Cadle, 2000; Iijima et al., 2007; Sanders et al., 2003).

O teor de metais presentes nas pastilhas dos travões e no material proveniente do desgaste dos mesmos têm sido alvo de estudo, devido aos efeitos toxicológicos associados à sua exposição. De acordo com resultados experimentais (Tabela 4), metais como o ferro, cobre, zinco, chumbo e bário são os que apresentam maiores concentrações.

Tabela 4 – Fração mássica de metais presentes nas pastilhas dos travões e nas partículas geradas pelo desgaste dos travões, em mg.kg⁻¹ (Adaptado de Thorpe e Harrison, 2008)

Metais	Pastilhas dos travões	Poeira gerada pelo desgaste dos travões
Al	3765	330-2500
As	<2-18	<2-11
Ba	2638	5900-74400
Ca	14300	920-8600
Cd	<1-41,4	<0,06-2,6
Co	6,4-45,8	12-42,4
Cr	<10-411	135-1320
Cu	11-234000	70-39400
Fe (%)	1,2-63,7	1,1-53,7
K	857	190-5100
Li	55,6	-
Mg	6140	83000
Mn	181-3220	620-5640
Mo	0,4-215	5-740
Na	15400	80
Ni	306-660	80-730
Pb	1,3-119000	4-1290
Sb	0.07-201	4-16900
Se	<1-15	4,5-115
Sr	81,4	300-990
Zn	25-188000	120-27300

- Desgaste da estrada

Na Europa o pavimento das estradas pode ser classificado em cimento/betão ou em asfalto. Os pavimentos de cimento/betão apresentam na sua composição uma mistura de agregados minerais grosseiros, areia e cimento. Este tipo de pavimento possui fatores de desgaste que podem variar entre 3 mg.veic⁻¹.km⁻¹, quando novos e percorridos apenas por veículos ligeiros, até 80 mg.veic⁻¹.km⁻¹, no caso de já se encontrar em más condições e ser predominantemente percorrido por veículos pesados (Gehrig et al., 2010). Por sua vez o asfalto consiste numa mistura de 95% de agregados minerais com um aglutinante betuminoso e materiais de enchimento, com uma taxa de desgaste estimada entre 3 e 8

mg.veic⁻¹.km⁻¹. Esta taxa tende a aumentar significativamente para os países nórdicos onde, durante o inverno são utilizados pneus com pregos, para garantirem uma maior aderência ao piso. Contudo a composição da superfície das estradas varia de país para país e até consoante as regiões de um mesmo país (Luhana et al., 2004).

Devido à elevada variabilidade da composição do pavimento não existem marcadores químicos para o material particulado originado a partir desta fonte. Porém, Fauser (1999) indica que os asfaltenos e os maltenos, presentes no betume, podem ser usados como potenciais marcadores do desgaste da superfície da estrada. Fauser sugeriu ainda que o diâmetro médio das partículas de betume varia entre 0,35 e 2,8 μm , com um valor médio de 1 μm .

Segundo Luhana et al. (2004), durante o inverno, em países nos quais não são utilizados pneus com pregos e quando o piso se apresenta húmido, a contribuição do desgaste da estrada é insignificante quando comparada com as restantes fontes emissoras dos veículos.

- Poeira da estrada

O material recolhido na superfície do pavimento da estrada, referido como poeira da estrada, pode conter partículas provenientes do tráfego rodoviário ou de qualquer outra fonte, uma vez que qualquer fonte seja ela antropogénica ou natural pode gerar partículas que acabam depositadas na estrada. Este material pode ser suspenso ou ressuspenso devido à turbulência gerada pela passagem dos veículos, pela ação do vento e pelo cisalhamento dos pneus (Luhana et al., 2004).

A separação entre o material proveniente do desgaste da estrada e o material nela depositada é bastante difícil e pode mesmo implicar uma dupla contagem de partículas. Contudo a composição do material particulado é distinta, sendo a poeira da estrada essencialmente composta por materiais associados à crosta terrestre, utilizados na sua construção, e como tal a geologia local e a localização são fatores que influenciam a composição das partículas. A variação sazonal, especialmente em zonas frias onde é usado sal nas estradas na época de inverno pode ser outro fator que contribui para a variação da composição das partículas.

Estudos experimentais mostram que a ressuspensão devido à turbulência é dificultada pela diminuição do tamanho das partículas e ainda que os fatores de ressuspensão são mais elevados quando as estradas estão secas (Luhana et al., 2004).

2.3.2 Emissões de Exaustão

As emissões de exaustão, provenientes do escape dos veículos englobam poluentes nas fases gasosa ou particulada. A massa e o número de partículas libertadas pelo escape são particularmente importante nos veículos com motores *diesel*.

O material particulado emitido pelos veículos com motores *diesel* consiste fundamentalmente em carbono orgânico e elementar, acompanhado de compostos orgânicos e alguns elementos traçadores (Funasaka et al., 1998; Kittelson, 1998; Luhana et al., 2001).

A presença de um conversor catalítico num veículo *diesel* permite reduzir a massa de partículas emitidas em 10 a 30% (Kerminen et al., 1997).

No caso dos veículos a gasolina, a composição das partículas emitidas é dominada por compostos orgânicos associados a pequenas quantidades de carbono elementar, sulfato e alguns traçadores, como alumínio, potássio e sódio (Kleeman et al., 2000).

A formação das partículas, a composição e a sua distribuição por tamanhos é fortemente dependente das condições ambientais após a emissão pelo escape dos veículos.

A distribuição típica do tamanho das partículas de exaustão é apresentada na Figura 3. O modo grosseiro representa apenas entre 5 a 20 % da massa total de partículas incluindo, em geral, partículas depositadas nas superfícies do cilindro e do escape e que depois são novamente arrastadas. Estas partículas são compostas por aglomerados de material carbonáceo com alguns materiais neles adsorvidos. Por sua vez o material particulado que dá origem ao modo de nucleação é composto essencialmente por compostos orgânicos voláteis, compostos de enxofre, formados durante a diluição e arrefecimento, algum carbono e metais. Apenas 1 a 20 % da massa de partículas se encontra nesta gama. Contudo 90 % do número total de partículas está presente no modo de nucleação (Kittelson, 1998; Zhu et al., 2002).

As partículas que se encontram na gama entre 0,1 e 10 μm apresentam tempos de residência na atmosfera que podem chegar a uma semana, sendo removidas por processos de difusão e coagulação. Em contrapartida, as partículas maiores são removidas mais rapidamente da atmosfera devido à sedimentação e, como tal, o seu tempo de residência baixa drasticamente para valores próximos dos 15 minutos (Kittelson, 1998).

À medida que há um afastamento das estradas a distribuição de tamanhos das partículas tende a desviar-se para o modo grosseiro, sendo o decréscimo da concentração numérica mais rápido que o decréscimo da concentração mássica. De acordo com Shi et al. (1999), isto ocorre devido à coagulação e diluição.

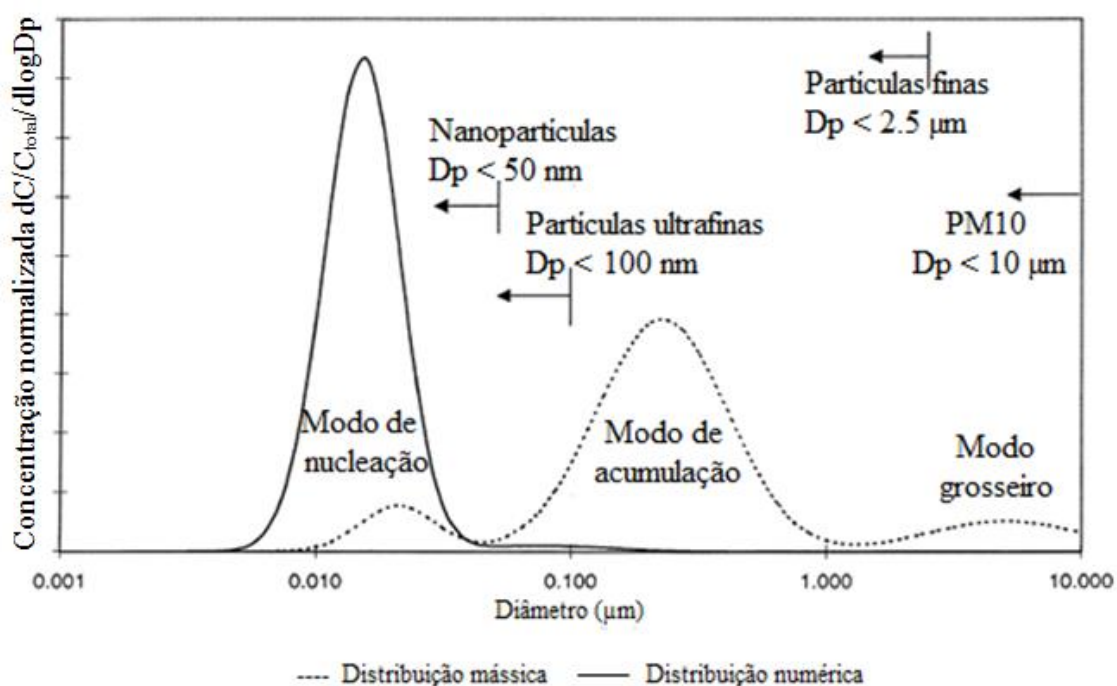


Figura 3 - Distribuição de tamanho das partículas de exaustão (Adaptado de Kittelson, 1998)

Ao longo dos últimos anos tem surgido legislação com o intuito de minimizar as emissões de exaustão dos veículos. Uma das medidas aplicadas foi a remoção do conteúdo de chumbo, a partir do ano 2000, presente na gasolina. Desde então, não é possível usar este metal como traçador das emissões de exaustão (Harrison et al., 2003). Contudo ainda assim é possível relacionar a emissão de alguns metais e elementos traçadores com fontes

específicas. O potássio, o bromo e o cloreto, por exemplo, estão tipicamente associados a emissões do motor, enquanto a platina, o ródio e o paládio estão associados a emissões provenientes do conversor catalítico (Calvo et al., 2013).

2.3.3 Metodologias de avaliação das emissões de tráfego

Existem diversas formas para avaliar as emissões provenientes do tráfego rodoviário, nomeadamente recorrendo a dinamómetros, efetuando medições em túneis, em estradas ou nas proximidades das vias de tráfego e ainda por via de modelos.

Alguns autores afirmam que existem diferenças significativas nas emissões dos veículos entre os testes realizados em laboratório e os testes efetuados em ambiente real (Ancelet et al., 2011; Gertler et al., 2002; Yan et al., 2009), sugerindo que as emissões nas estradas ou na berma das mesmas são mais realistas por representarem a mistura de veículos que compõem a frota local, em condições reais (Phuleria et al., 2007).

Uma grande parte dos estudos foi realizada com recurso a dinamómetros. Porém estes estudos apresentam algumas desvantagens quando se pretende representar as emissões totais típicas da frota automóvel, uma vez que medem apenas emissões de exaustão, não simulam os efeitos químicos da mistura das emissões de vários veículos, as diluições aplicadas podem não ser suficientes para simular o envelhecimento sofrido pelas emissões em condições reais e ainda a medição efetuada em cada veículo individualmente não é representativa do conjunto da frota que possui veículos de diferentes idades, estados de manutenção e diferentes combinações veículo-combustível (Pierson e Brachaczek, 1982).

No caso das experiências realizadas em atmosfera aberta, tipicamente em ambiente urbano, existem contribuições de fontes que não estão relacionadas com o tráfego rodoviário, como o caso das indústrias, fontes domésticas entre outras, que podem mascarar as emissões rodoviárias, dificultando assim o seu estudo.

Por sua vez, os estudos das emissões rodoviárias em túneis permitem minimizar a contribuição de fontes externas de poluição e ao mesmo tempo de fenómenos meteorológicos. Uma vez que em túneis fechados os aerossóis não estão sob influência da radiação solar, sendo minimizados os fenómenos fotoquímicos e há uma menor degradação dos compostos emitidos pelos veículos. A ausência de precipitação no túnel também

permite manter os aerossóis em suspensão por mais tempo. É ainda de salientar que neste tipo de ambiente o perfil de vento, as variações de temperatura e de humidade relativa não se fazem sentir de forma tão acentuada como no exterior (Laschober et al., 2004; Mui e Shek, 2005).

Deste modo os túneis rodoviários podem ser considerados os locais indicados para o estudo das emissões automóveis em condições reais, permitindo assim complementar os estudos realizados em laboratório.

A matéria particulada e o monóxido de carbono são os dois poluentes mais frequentemente monitorizados no interior de túneis. Estudos já realizados mostram que as concentrações destes poluentes no túnel podem ser 8 vezes superiores no caso das PM_{10} , e 7 vezes superiores no caso do CO, em relação aos valores encontrados no exterior (Allen et al., 2001; He et al., 2006).

No entanto, nos estudos realizados em túneis é necessário ter em atenção que as concentrações dependem de diversos fatores como o volume de tráfego e a sua composição, o sistema de ventilação, que em alguns casos só é ativado quando os níveis de CO são superiores a um determinado valor, a velocidade do vento, o comprimento, a largura e a inclinação do túnel (NHMRC, 2008).

Quando se pretendem caracterizar as emissões dos veículos são tipicamente efetuadas análises da distribuição de tamanhos e composição química, mas é também possível efetuar o cálculo de fatores de emissão.

2.3.3.1 Fatores de emissão

O fator de emissão é definido como a massa de poluente libertado por unidade de distância percorrida ou de combustível queimado. Este parâmetro depende das condições do local de amostragem, intensidade de tráfego, distribuição de veículos ligeiros e pesados na frota (Pant e Harrison, 2013), características dos veículos, tecnologias de controlo de emissões, especificações do combustível e condições de operação (Pio et al., 2013). O seu valor tende a aumentar com o aumento da velocidade do veículo, independentemente de ser um ligeiro ou pesado (Pant e Harrison, 2013).

Em estudos realizados em túneis, os fatores de emissão podem ser calculados com base na diferença de concentração do poluente entre a entrada e saída do túnel, assumindo que a velocidade e a concentração não variam ao longo de toda a secção do túnel.

Um dos métodos que permite calcular os fatores de emissão baseia-se na distância percorrida por um veículo (Equação 1).

$$FE = \frac{C_{out} - C_{in}}{NL} \times AUt \quad \text{Equação 1}$$

onde,

FE (mg.veíc⁻¹km⁻¹) – Fator de emissão do poluente

C_{out}, C_{in} – Concentração do poluente na saída e entrada do túnel (mg.m⁻³)

A – Área da secção do túnel (m²)

U – Velocidade do vento (m.s⁻¹)

t – Tempo de amostragem (s)

N – Número de veículos que circularam durante a amostragem

L – Distância entre os pontos de amostragem (km)

Uma outra metodologia de cálculo bastante usada tem por base o consumo de combustível e implica que seja conhecido o incremento da concentração de CO₂ e CO no interior do túnel (Equação 2).

$$FE = \frac{\Delta[P]}{\Delta[CO_2] + \Delta[CO]} \times W_c \quad \text{Equação 2}$$

sendo,

FE (kg.kg combustível queimado⁻¹) – Fator de emissão do poluente

Δ[P] = C_{p,in} - C_{p,out} (μg.m⁻³) – Incremento da concentração do poluente em relação ao *background*

Δ[CO₂] = C_{CO₂,in} - C_{CO₂,out} (μg.m⁻³) – Incremento da concentração de CO₂ em relação ao *background*

Δ[CO] = C_{CO,in} - C_{CO,out} (μg.m⁻³) – Incremento da concentração de CO em relação ao *background*

w_c – fração mássica de carbono no combustível, 0,87 para veículos *diesel* e 0,85 para veículos a gasolina (kg carbono.kg combustível queimado)

Quando se converte a concentração de CO e CO₂ de fração molar para unidades mássicas é necessário usar a massa molar do carbono (12 g.mol⁻¹), em vez das massas molares do CO e CO₂, 28 e 44 g.mol⁻¹, respetivamente (Martins et al., 2006).

Os fatores de emissão assim calculados podem ser convertidos em massa de poluente emitida por distância percorrida (Equação 2), assumindo um consumo médio para as várias tipologias de veículos (Tabela 5).

Tabela 5 - Consumo típico de combustível por categoria de veículo, em função da distância percorrida (Adaptado de Ntziachristos et al., 2012).

Categoria do veículo	Consumo (g.km⁻¹)
Passageiros	
Gasolina	70
Gasóleo	60
Comerciais ligeiros	
Gasóleo	80
Pesados	
Gasóleo	240
Autocarros a gás	500
2 rodas	
Gasolina	35

2.3.4 Evolução da legislação

Em 1970 as emissões dos veículos ligeiros começaram a ser regulamentadas, a nível europeu, pela Diretiva 70/220/CEE. Mais tarde surgiu a Diretiva 88/77/CE que alargou os imperativos legais às emissões dos veículos pesados. Na Europa, todos os novos modelos de automóveis estão sujeitos a uma série de ensaios técnicos legalmente obrigatórios, a fim de garantir o seu contributo para um ambiente mais limpo mediante a redução dos níveis de emissão. Estes testes incluem normas para emissões de escape, as quais se foram tornando cada vez mais rigorosas desde os primórdios dos anos 90. As normas de emissões

são conhecidas como Euro, sendo aplicadas quer a veículos ligeiros (numeração árabe), quer a pesados (numeração romana).

As normas Euro (1 e I) foram introduzidas no ano de 1992. Atualmente está em vigor a norma Euro 5, cujo principal objetivo é reduzir as emissões de material particulado dos veículos ligeiros com motores *diesel* de 25 para 5 mg.km⁻¹. A norma Euro 6 tem a sua entrada em vigor prevista para janeiro de 2014 e foca-se na redução das emissões de NO_x de 180 para 80 mg.km⁻¹.

No caso dos veículos pesados estão em vigor a norma Euro V e, no caso dos novos tipos de veículos, a Euro VI. Os restantes serão apenas abrangidos por esta regulamentação no final do presente ano. A norma Euro VI introduz maiores restrições à emissão de NO_x, que passa a ter um limite máximo de 460 mg.kWh⁻¹, bastante inferior ao anterior limite de 2000 mg.kWh⁻¹.

3. Parte experimental

3.1 Amostragem

O túnel do Marquês, situado em Lisboa, é um dos maiores túneis e com maior fluxo de tráfego em Portugal Continental. Porém, um estudo semelhante ao agora efetuado, já tinha sido aí realizado em 2008. Deste modo tornou-se mais interessante escolher um outro local de amostragem, tendo como critérios a seleção de um túnel fechado, com uma dimensão razoável e com um fluxo de tráfego considerável, para que se pudesse de facto medir emissões rodoviárias.

A cidade de Braga foi então o local escolhido, por cumprir os requisitos estipulados, para a realização das amostragens, que ocorreram em dois locais distintos: no interior do maior túnel rodoviário da cidade, o Túnel da Avenida da Liberdade, e no exterior do Edifício dos Congregados, nas imediações (Figura 4). Este último local, por não sofrer influência direta do tráfego rodoviário, foi usado para caracterizar as concentrações de fundo. O túnel possui diversas entradas e uma extensão de aproximadamente um quilómetro, ligando a Avenida António Macedo, no norte da cidade, ao lado sul da Avenida da Liberdade. O equipamento utilizado para a amostragem foi instalado na proximidade da saída de um dos parques de estacionamento que dá acesso ao túnel, numa zona onde o mesmo possui duas faixas de rodagem no mesmo sentido.

As amostragens decorreram entre os dias 1 e 7 de fevereiro de 2013, tendo sido usados dois amostradores de elevado caudal instalados em cada um dos pontos de amostragem. Cada amostrador operou a um caudal de $1,13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, estando equipado com uma cabeça de pré-separação de PM_{10} e um conjunto de três pratos de impacção, que permitiram separar o material particulado em quatro frações granulométricas: $\text{PM}_{0,5}$; $\text{PM}_{0,5-1}$; $\text{PM}_{1-2,5}$ e $\text{PM}_{2,5-10}$ (Figura 5). Antes da realização da amostragem os filtros de fibra de quartzo foram levados à mufla durante seis horas a uma temperatura de 500°C , com o objetivo de eliminar possíveis contaminantes orgânicos. Foram ainda colocados no interior de um exsiccador, com humidade controlada durante 24 horas antes de proceder à pesagem. Em ambos os locais foram também instalados analisadores de CO , CO_2 e NO_x . Os analisadores de NO_x utilizados eram da marca Environment SA, modelo 31M e tinham como princípio de funcionamento a análise por quimiluminescência. Por sua vez, os analisadores de CO e

CO₂ utilizados eram de duas marcas distintas. No interior do túnel foi instalado um WolfSense IQ-610 da marca Gray Wolf, enquanto no exterior o equipamento usado foi o TSI 7545. Ambos os equipamentos dispunham de um sensor de infravermelho não dispersivo para analisar o CO₂ e um sensor eletroquímico para determinar a concentração de CO. Os dois analisadores de CO/CO₂ foram intercomparados antes da campanha de amostragem, procedendo-se a medições em paralelo durante vários dias consecutivos na Universidade de Aveiro.

Durante os primeiros dois dias, no interior do túnel foram realizadas duas amostragens, a primeira no período das 9h às 15h e a segunda no período entre as 15h e as 20h. Devido ao enegrecimento observado dos filtros optou-se por, nos restantes dias, efetuar três amostragens distintas, sendo o primeiro período entre as 8h30 e as 12h, o segundo entre as 12h e as 16h e, por fim, entre as 16h e as 20h. No exterior, o material de dois dias consecutivos foi recolhido no mesmo conjunto de filtros, de modo a garantir que não se operava abaixo do limite de deteção. Por ter ficado desemparelhado, o último dia não gerou uma amostra composta. A colheita de amostras no exterior decorreu das 7h até às 19h.



Figura 4 – Localização do Túnel da Avenida da Liberdade, na cidade de Braga
I - Exterior do Edifício dos Congregados, II – Interior do Túnel

É ainda de salientar que durante todo o período de amostragens foram realizadas contagens manuais dos veículos que circularam no túnel, diferenciando as suas classes, de modo a tornar possível o cálculo de fatores de emissão mais adequados.

Após a amostragem os filtros foram armazenados num congelador de modo a evitar perdas por volatilização dos compostos orgânicos, em especial os de menor peso molecular. Antes de cada pesagem os filtros foram colocados no exsiccador de modo a reduzir a humidade dos mesmos. Posteriormente foram-lhes retiradas pequenas porções

com o intuito de realizar as análises subsequentes, nomeadamente a determinação da fração carbonosa e solúvel, bem como a determinação dos elementos.

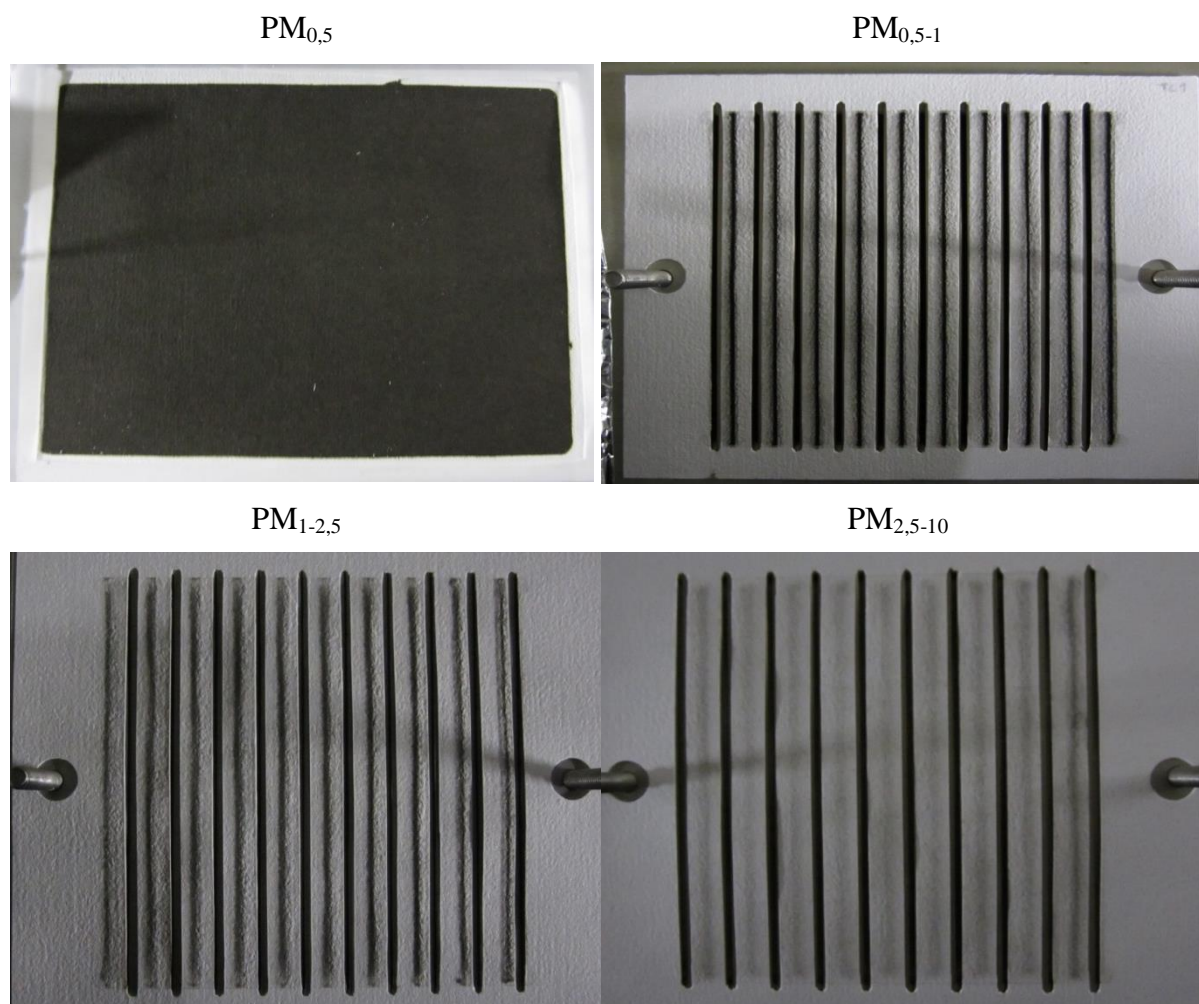


Figura 5 – Exemplo de um conjunto de filtros utilizado no túnel, após amostragem

3.2 Técnicas analíticas

3.2.1 Sistema de análise termo-ótico de transmitância

O método desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro, consiste num sistema termo-ótico de análise de carbono desenvolvido por Pio et al. (1994), que se baseia na transmitância da luz que atravessa um filtro de quartzo amostrado (Figura 6). Este sistema, composto fundamentalmente por um tubo de quartzo, um laser e um analisador de CO_2 , permite efetuar uma diferenciação do

carbono particulado em várias frações, de acordo com o programa de aquecimento aplicado.

Diariamente e antes de iniciar as análises dos filtros amostrados é necessário proceder à calibração do analisador de CO₂, usando para o efeito garrafas de gás comprimido com uma concentração conhecida do gás. Esta calibração inicia-se com um acerto do zero, fazendo passar exclusivamente o gás de arraste (azoto e Ar K) que não contém CO₂, seguido do acerto do *span* (ganho), com uma garrafa de concentração 349,4 ppm ou 809 ppm, consoante a gama de trabalho (0-500 ou 0-1000 ppm). Além destas garrafas de concentração conhecida, utilizaram-se também mais duas com concentrações de 45 e 81 ppm, com o objetivo de verificar a linearidade da resposta do analisador e de modo a obter a reta de calibração usada no processamento dos sinais de saída do equipamento.

Duas frações circulares de 9 mm de diâmetro do filtro são cortadas e introduzidas no porta-amostras, sendo que um círculo fica posicionado na vertical e outro na horizontal, encostado às paredes do tudo de modo a não interferir com o laser. Este tubo é inserido no interior do forno (Figura 7), mais precisamente na zona 1 de aquecimento.

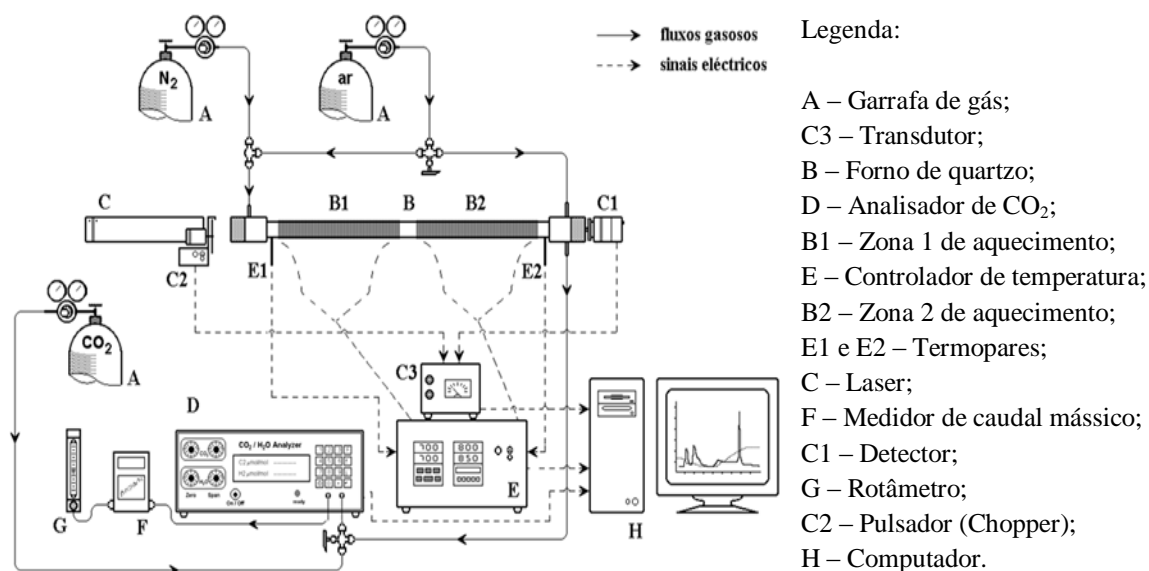


Figura 6 - Representação esquemática do analisador termo-ótico do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (Adaptado de Cerqueira et al., 2004)

Após se efetuar a purga do sistema, fazendo passar o gás de arraste para que sejam eliminados quaisquer vestígios de CO₂, inicia-se a primeira fase da análise. Nela ocorre o aquecimento da amostra em atmosfera não oxidante contendo apenas azoto e a volatilização sucessiva e diferenciada de compostos orgânicos carbonosos (OC), que são oxidados a CO₂, ao passarem pelo forno B2 na presença de uma atmosfera oxidante (azoto e Ar K) e do catalisador de óxido cúprico (CuO). A par da volatilização destes compostos ocorre também a pirólise de parte do carbono orgânico presente na amostra, promovendo o enegrecimento do filtro e o decaimento do sinal do laser.

Numa segunda fase é introduzido um fluxo de ar que se junta à corrente de azoto e torna a atmosfera na zona 1 de aquecimento numa atmosfera oxidante. Esta atmosfera, em associação com o aumento de temperatura, promove a oxidação e volatilização do carbono elementar inicial, bem como do carbono pirolítico (PC). Nesta fase, os valores de transmitância do filtro assemelham-se aos de um filtro de quartzo limpo.

Todo este processo é controlado pelo laser, que permite medir a intensidade de luz emitida por uma fonte e transmitida através do filtro durante a análise. A monitorização do sinal do laser permite separar o carbono negro formado por pirólise do carbono orgânico durante o processo de aquecimento do carbono negro inicialmente presente na amostra. O ponto de separação é determinado quando o sinal do laser iguala o sinal inicial.

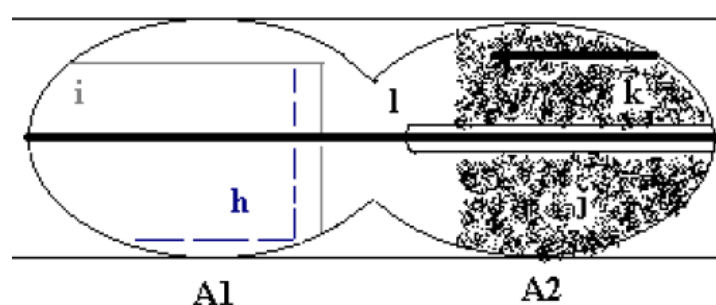


Figura 7 - Representação esquemática do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-ótico (Adaptado de Afonso et al., 2004)

Legenda:

- A1 – Zona 1 de aquecimento (onde se coloca a amostra a analisar);
- A2 – Zona 2 de aquecimento (revestida com óxido cúprico);
- h – Filtro de fibra de quartzo contendo as partículas a analisar;
- i – Tubo de quartzo utilizado para colocar o filtro;
- j – Enchimento de óxido cúprico;
- k – Tubo perfurado que permite fornecer O₂ à zona 2 de aquecimento;
- l – Vareta de quartzo.

É ainda de destacar a existência de uma segunda zona de aquecimento, que se encontra a uma temperatura constante de 650°C e que é atravessada longitudinalmente por uma vareta de quartzo preenchida com óxido cúprico. Nesta zona existe uma entrada permanente de oxigénio durante todo o processo de análise, com o propósito de assegurar a total conversão a CO₂ de todos os compostos de carbono gasosos libertados na primeira zona de aquecimento (A1).

Toda a informação recolhida ao longo da análise, como a temperatura, sinal do laser, caudal e concentração de CO₂ é enviada através de sinais elétricos para o computador.

3.2.2 Espectroscopia de massa por plasma induzido e Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido

De modo a determinar os elementos presentes nas amostras estas são sujeitas a uma digestão em meio ácido com 2,5 ml de HNO₃ e 5 ml de HF, num recipiente de teflon a 90°C durante 8 horas. Após arrefecimento, 2,5 ml de HClO₄ são adicionados à solução. A solução de ácido é completamente evaporada numa placa de aquecimento a 230 °C. De seguida, o conteúdo residual é dissolvido em 2,5 ml de HNO₃ e adicionada água bidestilada, obtendo-se uma solução de HNO₃ a 5%. Em cada lote de digestão ácida são também analisados filtros brancos pelo mesmo procedimento, bem como 10 mg de material de referência certificado NBS1633b, com o intuito de identificar possíveis erros de análise ou de calibração. As soluções resultantes da digestão ácida foram depois analisadas por ICP-AES (IRIS Advantage TJA Solutions, THERMO) e ICP-MS (X Series II, THERMO) para determinação dos elementos maioritários e vestigiais, respetivamente.

É ainda de salientar que estas análises foram realizadas pelos parceiros espanhóis do projeto URBE, de acordo com as amostras combinadas que foram enviadas. De modo a rentabilizar os recursos, os filtros foram combinados em três grandes grupos: brancos, amostras recolhidas no exterior e amostras recolhidas no interior do túnel, sendo que no interior do túnel foi ainda realizada uma separação entre dias de semana e fim de semana. Os filtros amostrados encontravam-se ainda subdivididos de acordo com as frações granulométricas respeitantes e de acordo com os períodos de amostragem.

3.3 Metodologias de cálculo

3.3.1 Fatores de Emissão (FE)

Os fatores de emissão foram calculados através da aplicação da Equação 2, já apresentada no ponto 2.3.3.1, relativo à revisão bibliográfica. A fração carbonosa (w_c) foi calculada com base numa ponderação do contributo das diferentes tipologias de veículos para a frota. Ou seja,

$$w_c = (0,87 \times \% \text{ veículos diesel}) + (0,85 \times \% \text{ veículos a gasolina}) + (0,86 \times \% \text{ veículos a gás})$$

sendo as percentagens consideradas de 48, 51 e 1%, respetivamente.

A aplicação direta da Equação 2 permitiu obter o fator de emissão em kg de poluente por kg de combustível queimado. Contudo, tendo por objetivo efetuar a comparação dos valores calculados com valores reportados na bibliografia, foi necessário converter o FE em kg de poluente emitido por veículo e por km percorrido, com base na seguinte expressão.

$$FE \left(\frac{\text{kg poluente}}{\text{veíc.km}} \right) = \frac{FE \left(\frac{\text{kg poluente}}{\text{kg combustível queimado}} \right) \times \sum (\text{n}^\circ \text{ de veículos} \times \text{consumo})_{\text{cada tipologia de veículos}}}{\text{n}^\circ \text{ total de veículos em circulação}}$$

O consumo de cada tipologia de veículos considerado é o apresentado previamente na Tabela 5.

3.3.2 Fatores de Enriquecimento (FEn)

Os fatores de enriquecimento, em relação ao contributo terrestre, dos elementos presentes no material particulado, foram calculados com base na Equação 3.

$$FEn = \frac{[E]_{\text{atm}}/[R]_{\text{atm}}}{[E]_{\text{crosta}}/[R]_{\text{crosta}}} \quad \text{Equação 3}$$

sendo,

FEn – Fator de enriquecimento do elemento n

$[E]_{\text{atm}}$ – Concentração do elemento em estudo, na atmosfera

[E]_{crosta} – Concentração do elemento em estudo, na crosta terrestre

[R]_{atm} – Concentração do elemento de referência, na atmosfera

[R]_{crosta} – Concentração do elemento de referência, na crosta terrestre

As concentrações dos elementos presentes na atmosfera foram determinadas com base nas técnicas de ICP-MS e ICP-AES, já descritas. Por sua vez, as concentrações dos mesmos elementos, presentes na crosta terrestre, foram retiradas da bibliografia e são apresentadas na Tabela 6.

O elemento de referência a escolher deve ser um elemento típico da crosta terrestre (Fabretti et al., 2009). Os elementos mais utilizados, com este propósito, são o Al, o Fe e o Si, embora não exista um método de escolha predefinido (Cheng et al., 2010; Fabretti et al., 2009; Song e Gao, 2011).

Tabela 6 – Concentração dos elementos presentes na camada superior da crosta terrestre
(Adaptado de Wedepohl, 1995)

Elemento	Concentração (ppm)	Elemento	Concentração (ppm)
Bi	0,123	La	32,3
Sb	0,31	Cr	35
Eu	0,95	Zn	52
Mo	1,4	V	53
As	2,0	Ce	65,7
Sn	2,5	Rb	110
Be	3,1	Zr	237
Sm	4,7	Sr	316
Pr	6,3	Mn	527
Th	10,3	Ba	668
Co	11,6	S	953
Cu	14,3	Ti	3117
Pb	17	K	28650
Li	22	Ca	29450
Nd	25,9	Fe	30890
Nb	26	Al	77440

Segundo Song e Gao (2011), o enriquecimento em elementos pode ser subdividido em três níveis, nomeadamente:

1. Pouco enriquecimento $FEn < 10$
2. Enriquecimento médio $10 < FEn < 100$
3. Grande enriquecimento $FEn > 100$

Contudo, esta não é a única subdivisão dos fatores de enriquecimento descrita na literatura. Fabretti et al. (2009) classificam a origem dos elementos de acordo com o valor de FEn encontrado. Deste modo, quando o fator de enriquecimento é próximo da unidade sugerem que os elementos são provenientes da crosta, valores de FEn entre 5 e 10 são indicativos de que os elementos têm origem em fontes naturais e antropogénicas e, por fim, quando o FEn é superior a 10 a fonte dos elementos é predominantemente de origem antropogénica.

Os fatores de enriquecimento calculados com base na composição média da crosta terrestre são geralmente superiores aos obtidos quando o cálculo é efetuado com base na composição do solo do local de estudo. Este facto pode ser atribuído às variações da concentração dos elementos consoante o local de amostragem e à contaminação do solo, que é também variável (Arditsoglou e Samara, 2005).

4. Resultados e discussão

4.1 Variação do volume de tráfego

Durante o período de amostragem verificou-se a ocorrência de três picos diários no fluxo de tráfego (Figura 8), com um desfasamento temporal para as diferentes tipologias de veículos. O primeiro momento de maior fluxo durante a semana ocorreu na hora de pico matinal entre as 8h30 e as 9h00, para ambas as classes de veículos. O segundo pico, de veículos ligeiros, deu-se no intervalo da hora de almoço (13h00-13h30) e o último ao final do dia entre as 18h e as 18h30. No caso dos veículos pesados, os dois últimos momentos de maior fluxo encontram-se desfasados 1h30 em relação aos descritos para os veículos ligeiros. Ao fim de semana a tendência é diferente; o tráfego de veículos ligeiros continua a apresentar um aumento no período da hora de almoço e ao meio de tarde, mas a afluência de veículos pesados ao túnel é bastante dispersa.

A partir das contagens efetuadas no túnel foi possível constatar que, em média, 96% dos veículos em circulação são ligeiros. Os motociclos representam apenas 1% da frota que circulou no túnel, sendo os restantes 3% veículos pesados, dos quais 30% são autocarros a gás natural.

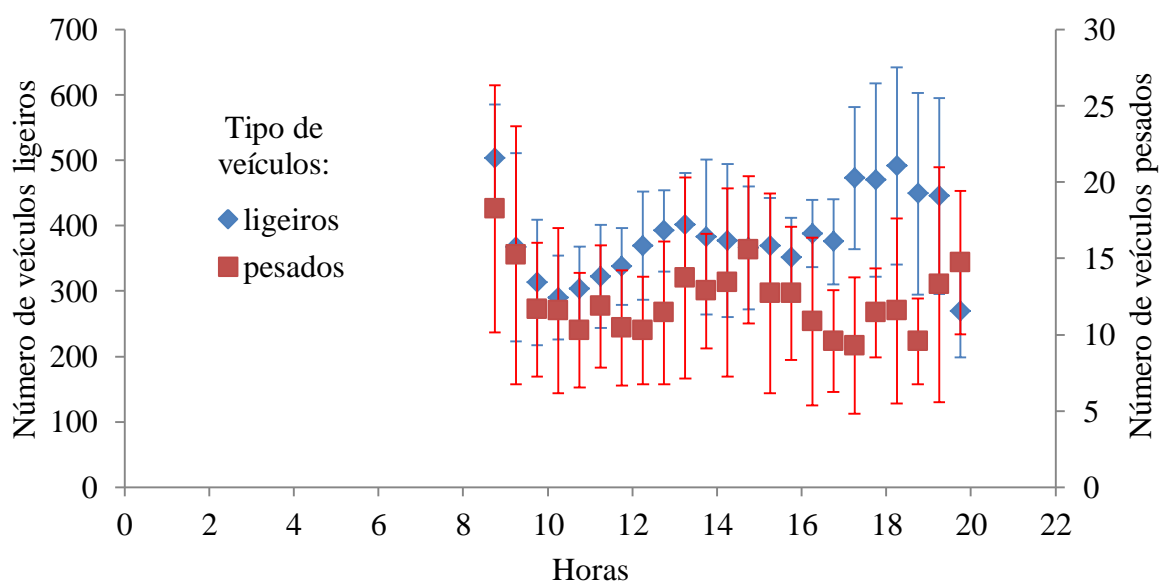


Figura 8 - Variação do volume médio de veículos que circulou no túnel durante o período de amostragem

4.2 Concentrações mássicas

4.2.1 Material Particulado

As concentrações mássicas médias e desvios padrão das diferentes gamas de partículas analisadas e os seus contributos para a concentração média de PM_{10} são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração mássica média do material particulado em suspensão

Tamanho das partículas (μm)	Concentração de PM_x ($\mu g.m^{-3}$)	Percentagem de PM_x nas PM_{10} (%)
<0,5	$61,4 \pm 14,3$	56,1
0,5-1	$17,1 \pm 4,6$	15,6
1-2,5	$18,0 \pm 6,0$	16,5
2,5-10	$13,2 \pm 6,0$	11,9
<10	$109,6 \pm 22,6$	100,0

A fração fina do aerossol ($PM_{2,5}$), que corresponde à fração capaz de penetrar mais profundamente nas vias respiratórias, representa 88% da massa total do material particulado. Assim, a permanência no interior do túnel pode representar um risco para a saúde. A gama de partículas mais grosseiras ($PM_{2,5-10}$) representa apenas 12% da massa das PM_{10} .

A variação da concentração das partículas ao longo da semana (Figura 9) acompanha o perfil do tráfego automóvel no interior do túnel. A concentração máxima de PM_{10} nesta estrutura rodoviária foi de $151 \mu g.m^{-3}$. Em contrapartida, a concentração mais baixa foi de $95 \mu g.m^{-3}$, durante o domingo, que registou um fluxo de tráfego aproximadamente 60 % inferior ao valor máximo observado durante a semana.

O material particulado com dimensões inferiores a $0,5 \mu m$ é predominante na composição das PM_{10} , representando aproximadamente 56% da massa destas últimas.

O túnel apresenta concentrações 8 vezes superiores ao exterior para as gamas de tamanho menores que $0,5 \mu m$ e entre $2,5-10 \mu m$ (Figura 10), evidenciando o contributo das emissões rodoviárias naquela estrutura subterrânea. A diferença entre as concentrações

médias de $PM_{0,5}$, obtidas para os dois locais é aproximadamente de $54 \mu g.m^{-3}$. No caso das partículas mais grosseiras ($PM_{2,5-10}$), as elevadas concentrações no túnel em relação ao exterior, devem-se à ressuspensão do material do solo, provocado pela passagem dos veículos e às partículas provenientes do desgaste mecânico dos veículos. Nas gamas intermédias, entre $0,5$ e $2,5 \mu m$ o incremento de concentração no túnel é de 4 vezes.

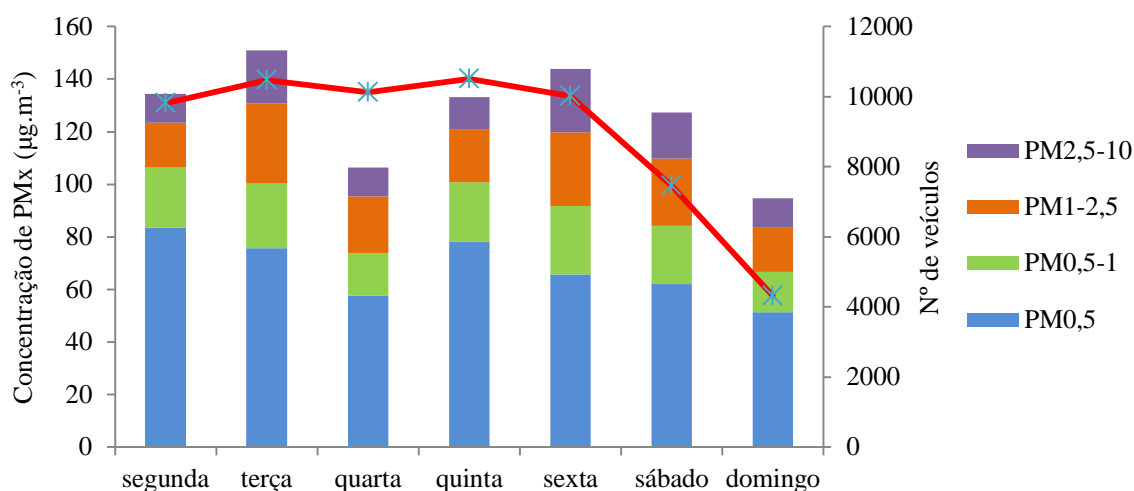


Figura 9 - Variação do volume de tráfego e distribuição da concentração mássica de partículas pelas diferentes gamas de tamanhos, ao longo da semana

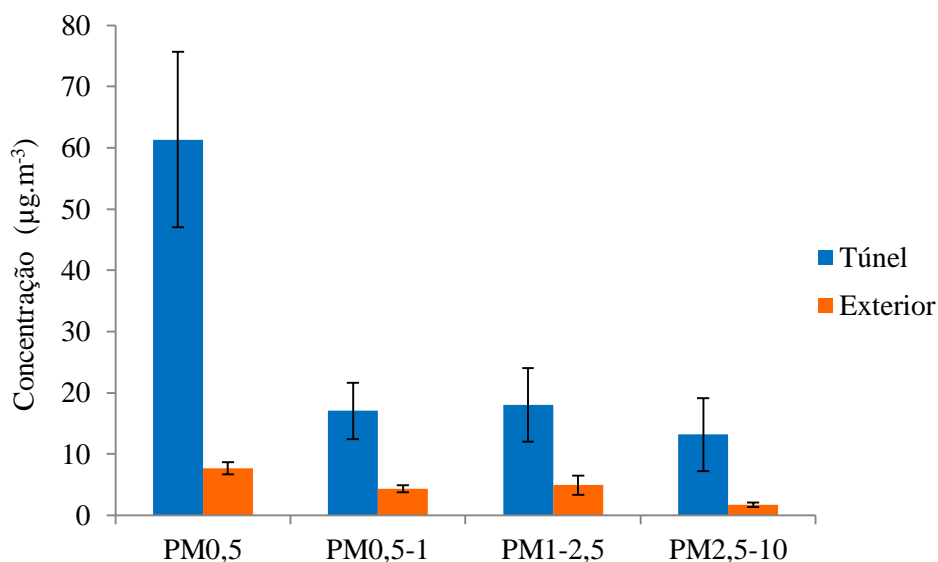


Figura 10 – Concentração média e desvio padrão do material particulado, no interior e exterior do túnel

É ainda de salientar que no interior do túnel a temperatura média registada durante o período de amostragem (10,2°C) foi inferior à registada no exterior (11,9°C), contrariamente ao que se verificou em relação à humidade relativa, que no túnel atingiu valores de 71,8% enquanto no exterior o valor médio foi de 67,3%.

4.2.2 Fração carbonosa

Tanto o carbono elementar, como o orgânico predominam na gama mais fina do material particulado (Tabela 8). Tal como previsto, o contributo do EC é superior ao do OC na gama de PM_{0,5}, uma vez que a exaustão dos canos de escape é tipicamente associadas à emissão de carbono elementar. Nas restantes gamas, o contributo do OC relativamente ao EC, aumenta com o aumento do tamanho das partículas.

Tabela 8 - Concentração e frações mássicas dos constituintes carbonosos do material particulado

Tamanho das partículas (µm)	Concentração de EC (µg.m ⁻³)	Percentagem de EC nas PM ₁₀ (%)	Concentração de OC (µg.m ⁻³)	Percentagem de OC nas PM ₁₀ (%)
<0,5	23,77 ± 4,73	22,38	19,73 ± 9,22	16,60
0,5-1	2,48 ± 1,41	2,19	4,62 ± 2,75	3,99
1-2,5	0,92 ± 0,84	0,77	3,18 ± 0,89	2,96
2,5-10	0,26 ± 0,45	0,19	3,17 ± 1,17	2,90
<10	27,06 ± 5,80	25,53	29,60 ± 12,25	26,44

Em 2008, Pio et al. (2013) realizaram um estudo similar ao agora efetuado em Braga, no Túnel do Marquês, em Lisboa. Ao comparar os resultados obtidos em Braga com os de Lisboa, verifica-se que a concentração de PM₁₀, bem como a de PM_{2,5}, são aproximadamente cinco vezes superiores em Lisboa. No que diz respeito à fração carbonosa, a fração de EC no material particulado é similar em ambos os túneis; porém, a fração mássica de OC em Lisboa (105599 ppm) é cerca de duas vezes inferior à encontrada em Braga. O maior fluxo de tráfego, o declive acentuado e os frequentes congestionamentos no Túnel do Marquês, justificam as concentrações mais elevadas registadas em Lisboa.

Na Tabela 9 é feita a comparação das concentrações de material particulado e da fração carbonosa com valores apresentados na literatura relativos a outros túneis rodoviários. As concentrações de PM_{10} medidas em Braga aproximam-se das concentrações nos túneis de Tingstad, Kaisermühlen e Chung-Liao. No entanto, são bastante inferiores às observadas nos túneis de Lundby e Marselha. Relativamente às $PM_{2,5}$, a análise é semelhante uma vez que o valor encontrado para o Túnel de Braga, se encontra dentro da gama de valores apresentados para os restantes túneis.

Tabela 9 - Comparação das concentrações mássicas de material particulado e da fração carbonosa, relativas às PM_{10} e $PM_{2,5}$, em $\mu g.m^{-3}$, obtidos no Túnel da Avenida da Liberdade (Braga), com valores da literatura

Túnel	PM ₁₀	OC	EC	Túnel	PM _{2,5}	OC	EC
Túnel Avenida Liberdade (Braga, Portugal)	Presente estudo	110	29,6	Túnel Avenida Liberdade (Braga, Portugal)	96	24,4	26,9
Lundby (Gotemburgo, Suécia)	(Sternbeck et al., 2002)	398		Shing-Mun (Hong-Kong, China)	(Cheng et al., 2010)	58,5	114
Tingstad (Gotemburgo, Suécia)	(Sternbeck et al., 2002)	93,0		Mount Victoria (Wellington, New Zealand)	(Ancelet et al., 2011)	30,9	18,6
Kaisermühlen (Viena, Áustria)	(Laschober et al., 2004)	75,0		Chung-Liao (Taiwan, China)	(Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009)	4,70	12,7
Chung-Liao (Taiwan, China)	(Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009)	43,0	6,20	Marselha (França)	(El Haddad et al., 2009)	44,5	122
Marselha (França)	(El Haddad et al., 2009)	321		Xueshan (Taiwan, China)	(Zhu et al., 2010)	23,9	18,9
				Zhujiang (Guangzhou, China)	(Huang et al., 2006)	53,0	94,0

O contributo do EC e do OC para a massa de $PM_{2,5}$, no túnel de Braga, é de 28 e 25%, respetivamente. A percentagem de EC nas $PM_{2,5}$ é inferior à registada para os restantes túneis, à exceção do Túnel de Mount Victoria que apresenta um valor semelhante. Por sua vez o contributo de OC é superior ao dos restantes túneis, com a exceção novamente do Túnel de Mount Victoria. É de salientar que o Túnel de Mount Victoria é o mais próximo ao de Braga em termos de dimensão bem como de percentagem de veículos pesados, sendo estas semelhanças evidentes nos resultados obtidos, ainda que o número de veículos em circulação (2070 - 2300 veic.h⁻¹) seja bastante superior ao observado em Braga. Estes dois túneis registam também os maiores rácios OC/EC, 0,91 e 1,66, para o túnel de Braga e Mount Victoria, respetivamente. As percentagens de veículos pesadas em circulação mais elevadas nos restantes túneis justificam um maior contributo das exaustões desta tipologia de viaturas, cujos motores *diesel* emitem predominantemente EC. É ainda de salientar que em Braga a razão OC/EC tende a aumentar com o aumento do diâmetro das partículas, sendo o seu valor inferior à unidade unicamente para as $PM_{0,5}$.

O Túnel de Braga apresenta um dos menores contributos da fração carbonosa para a massa de $PM_{2,5}$, essencialmente devido às menores concentrações de carbono elementar associadas, em parte, à escassa representatividade dos veículos pesados.

4.2.3 Elementos

Na Tabela 10 apresentam-se as frações mássicas dos elementos presentes nas partículas. A maior percentagem de elementos encontra-se na gama de material particulado com diâmetros entre 1 e 10 μm .

Os elementos que apresentam concentrações mais elevadas são o Ca, Al, K, Sr e Ti, característicos da ressuspensão de material do solo, e o Fe, Ba, Mo, Zn e Cu, tipicamente associados ao desgaste mecânico dos veículos (Lin et al., 2005; Pio et al., 2013).

Entre os elementos analisados o cálcio é o mais abundante, apresentando uma contributo de 3,69% para a massa de PM_{10} .

Tabela 10 - Fração mássica dos elementos presentes nas PM₁₀ (última coluna) e contributo percentual dos elementos para as diferentes gamas de tamanhos

Elemento	PM_{0,5}	PM_{0,5-1}	PM_{1-2,5}	PM_{2,5-10}	PM₁₀
			%		ppm
Li	15	16	32	37	197,03
Be	19	17	29	35	16,90
Ti	12	16	35	36	10677
V	14	14	36	37	124,48
Cr	15	23	35	27	1883,3
Mn	9	25	44	23	2232,9
Co	11	26	39	25	27,630
Cu	9	19	48	24	4032,9
Zn	14	23	33	30	6224,4
As	22	18	29	31	148,36
Rb	19	15	32	34	540,87
Sr	26	19	23	32	14489
Zr	18	22	26	35	3098,4
Nb	14	22	27	37	339,09
Mo	21	21	22	36	6007,7
Sn	4	27	52	17	1161,3
Sb	6	28	50	16	1873,5
Ba	19	22	32	27	20877
La	18	19	28	35	139,56
Ce	18	19	29	34	281,88
Pr	15	17	30	37	27,369
Nd	15	17	31	37	93,879
Sm	9	19	30	42	14,619
Eu	NQ*	27	31	43	11,360
Bi	14	24	38	23	147,26
Pb	14	30	39	17	245,01
Th	10	14	32	43	51,748
Al	11	15	31	43	17533
Ca	16	18	25	41	36886
Fe	4	27	50	19	19453
K	22	16	25	37	16521
S	17	29	24	29	4943,5

*NQ - Não quantificável

Uma vez determinada a concentração da fração carbonosa e dos elementos presentes no material particulado analisado, é possível constatar que 67% do conteúdo do aerossol está assim determinado (Figura 11). Sendo que 33% desse conteúdo corresponde a uma fração por identificar, cuja composição poderia ser determinada com base em trabalhos futuros.

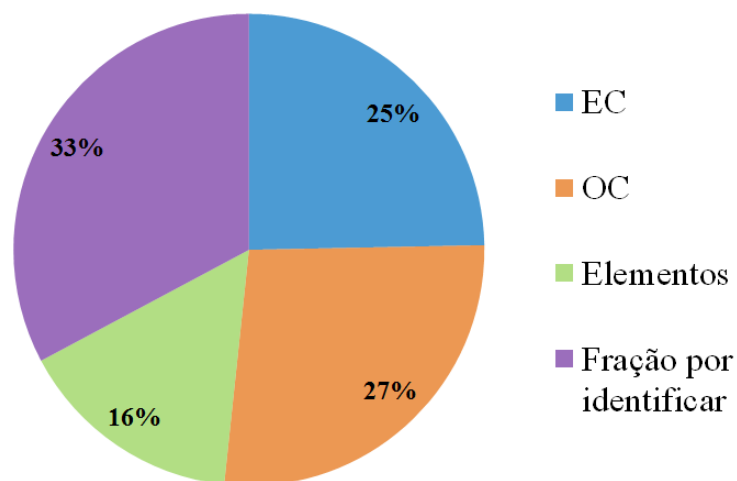


Figura 11 - Representação gráfica das diferentes frações que compõem o material particulado analisado

Na Tabela 11 são apresentados os rácios entre os elementos predominantes no material particulado recolhido no túnel bracarense, obtidos com base nas concentrações médias dos elementos em cada fração granulométrica.

Tabela 11 - Razões entre os elementos predominantes na composição do material particulado, proveniente das emissões em túnel rodoviário, para as diferentes frações granulométricas analisadas

PM ₁₀									
	Ba	Mo	Zn	Cu	Ca	Al	K	Sr	Ti
Fe	0,93	3,24	3,13	4,82	0,53	1,11	1,18	1,34	1,82
Ba		3,48	3,35	5,18	0,57	1,19	1,26	1,44	1,96
Mo			0,97	1,49	0,16	0,97	0,36	0,39	0,56
Zn				1,54	0,17	0,36	0,38	0,43	0,58
Cu					0,11	0,23	0,24	0,28	0,38
Ca						2,10	2,23	2,55	3,45
Al							1,06	1,21	1,64
K								1,14	1,55
Sr									1,36
PM _{2,5}									
	Ba	Mo	Zn	Cu	Ca	Al	K	Sr	Ti
Fe	1,04	4,07	3,60	5,15	0,72	1,57	1,50	1,60	2,31
Ba		3,92	3,46	4,96	0,69	1,51	1,45	1,54	2,23
Mo			0,88	1,27	0,18	0,39	0,37	0,39	0,57
Zn				1,43	0,20	0,44	0,42	0,44	0,64
Cu					0,14	0,30	0,29	0,31	0,45
Ca						2,19	2,10	2,23	3,22
Al							0,96	1,02	1,47
K								1,06	1,54
Sr									1,45
PM ₁									
	Ba	Mo	Zn	Cu	Ca	Al	K	Sr	Ti
Fe	0,71	2,39	2,60	5,33	0,48	1,32	0,96	0,93	1,99
Ba		3,38	3,68	7,55	0,68	1,87	1,36	1,32	2,81
Mo			1,09	2,23	0,20	0,55	0,40	0,39	0,83
Zn				2,05	0,18	0,51	0,37	0,36	0,77
Cu					0,09	0,61	0,18	0,17	0,37
Ca						2,76	2,00	1,95	4,16
Al							0,72	0,70	1,50
K								0,97	2,08
Sr									2,14
PM _{0,5}									
	Ba	Mo	Zn	Cu	Ca	Al	K	Sr	Ti
Fe	0,21	0,66	0,98	2,42	0,14	0,45	0,23	0,22	0,65
Ba		3,08	4,57	11,29	0,66	2,12	1,08	1,04	3,02
Mo			1,48	3,67	0,22	0,69	0,35	0,34	0,98
Zn				2,47	0,15	0,46	0,24	0,23	0,66
Cu					0,06	0,19	0,10	0,09	0,27
Ca						3,19	1,62	1,56	4,54
Al							0,51	0,49	1,42
K								0,97	2,80
Sr									2,90

Os rácios Ba/Cu e Fe/Cu são os que apresentam valores mais elevados. No primeiro caso, a razão tende a diminuir com o aumento do diâmetro médio das partículas, enquanto no segundo caso os maiores valores registam-se para as PM_{10} e $PM_{2,5}$.

O rácio Fe/Cu tem sido determinado em vários estudos com o intuito de caracterizar as emissões do tráfego rodoviário. Porém, os valores reportados na bibliografia, relativos às PM_{10} , com um valor médio de 21, são bastante superiores ao valor de 4,82 encontrado no Túnel da Avenida da Liberdade (Pio et al., 2013; Amato et al., 2011). Hulskotte et al. (2013) analisaram a composição elementar de 65 pastilhas e 12 discos de travões, verificando que o rácio Cu/Fe nestes materiais se pode afastar substancialmente do observado nas partículas amostradas em locais de tráfego. O valor médio obtido para este rácio nos materiais resultantes do desgaste das pastilhas foi 2,0. Nos materiais resultantes do desgaste de muitos discos verificou-se que o Fe pode representar quase a totalidade da massa, o que contribui para valores de Fe/Cu muito altos. Assumindo desgastes de 50/50 para discos e pastilhas, os autores estimaram um rácio médio de 10,4. Quando se supõe que o material de abrasão dos travões é constituído por proporções de 70% dos discos e 30% das pastilhas, o rácio sobe para 22.

Um outro rácio, apontado como traçador das emissões provenientes do desgaste dos travões é o Cu/Sb, apresentando valores típicos entre os 4,9 e os 8 (Weckwerth, 2001; Amato et al., 2011; Pio et al., 2013). Estes valores distinguem-se claramente dos obtidos em PM_{10} com origem crustal (125:1) e em processos metalúrgicos (10:1) (Arditsoglou e Samara, 2005). Em Braga, verifica-se novamente que a razão Cu/Sb encontrada (2,2), para as PM_{10} , é inferior às referidas anteriormente. Contrariamente, as razões Zn/Cu e Ba/Cu, também para as PM_{10} , que apresentam em Braga os valores de 1,54 e 5,18, respetivamente, são bastante superiores às reportadas para outros túneis. Nos túneis do Marquês (Pio et al., 2013), Vilnius (Valiulis et al., 2002), Kaisermühlen (Laschober et al., 2004), Tingstad e Lundby (Sternbeck et al., 2002) os valores médios destas razões foram de 0,99 (Zn/Cu) e 1,08 (Ba/Cu). Jozwicka et al. (2013) reportaram rácios Zn/Cu de 42,7 para partículas de desgaste de pneus e de 0,17 no material de desgaste de travões. Nas mesmas amostras, o rácio Ba/Cu foi de 0,72 e 0,75, respetivamente.

O Al, Ca, K, Sr e o Ti apresentam entre si correlações com um valor de r^2 sempre superior a 0,99, confirmando deste modo a sua origem comum na ressuspensão do solo.

O rácio La/Ce obtido nas distintas granulometrias de partículas amostradas no túnel de Braga oscilou entre 0,485 e 0,496, valores que se aproximam do rácio típico na crosta (0,492). Isto indica que estes metais de transição têm origem na ressuspensão do solo. Pio et al. (2013) observaram, no túnel do Marquês, um decréscimo do rácio La/Ce com o tamanho das partículas (de 0,27 para 0,15). O rácio obtido em Lisboa para as PM_{2,5} (0,2) é semelhante ao reportado para túneis americanos (Huang et al. 1994; Kulkarni et al. 2006). Os conversores catalíticos usados nos veículos provocam o fracionamento atmosférico dos lantanídeos, o que não sucede em processos geológicos naturais. Assim, as partículas dos canos de escape apresentam rácios La/Ce significativamente mais baixos do que os observados em material crustal (Moreno et al., 2009).

O bário e o zinco são os elementos que apresentam uma melhor correlação ($r^2=0,9999$), indicando que provêm de uma fonte comum nomeadamente o desgaste dos pneus.

Relativamente aos elementos associados ao desgaste dos travões, os que apresentam melhor correlação entre si são o Fe o Cu e o Sb. As correlações, Fe/Cu, Fe/Sb e Sb/Cu, apresentam valores de r^2 de 0,9931; 0,9990 e 0,9873 respetivamente.

4.2.3.1 Fatores de Enriquecimento

Do conjunto dos três elementos químicos mais frequentemente utilizados como referência foi selecionado o alumínio, uma vez que, não foi possível determinar a concentração de Si no túnel e o ferro apresentava uma boa correlação com elementos cuja origem é predominantemente associada a fontes antropogénicas.

A Figura 12 permite facilmente identificar o Ba, Sr, Cr, As, Zn, Cu, Sn, Bi, Mo e Sb como os elementos químicos com fatores de enriquecimento mais elevados, sendo o seu valores superiores a 100. Com valores superiores a 10 e com um enriquecimento médio, encontra-se um segundo grupo de metais, composto por V, Co, Sm, Ti, Nd, Mn, Ce, La, Pr, Rb, Be, Th, S, Li, Eu, Nb, Zr e Pb. Por sua vez, o cálcio é o único elemento que apresenta valores entre os 5 e 10, nas quatro frações granulométricas analisadas. O potássio e o ferro apresentam os menores FEn, entre 2 e 5. A presença de Ca, K e Fe na matéria particulada está provavelmente relacionada com a ressuspensão do solo causada pela passagem dos veículos. Excetuando o potássio, que pode ter origem em emissões de queima de biomassa,

os dois outros elementos são normalmente caracterizados por baixo FEn e descritos como edáficos ou crustais (Arditsoglou e Samara, 2005; Birmili et al., 2006; Fabretti et al., 2009; Marcazzan et al., 2001; Song e Gao, 2011).

De um modo geral, os FEn diminuem com o aumento do diâmetro do material particulado, em consonância com o descrito por Almeida-Silva et al. (2011), Marcazzan et al. (2001) e Oliveira et al. (2010).

O Zn, Cu, Sn e Sb apresentam, tanto na literatura, como em Braga, os fatores de enriquecimento mais elevados. Por sua vez, o chumbo é apontado na bibliografia como um dos elementos cujo FEn excede os 100, contrariamente ao que ocorre no túnel bracarense, onde o Pb só atinge este valor na fração PM₁ (Amato et al., 2011; Arditsoglou e Samara, 2005; Birmili et al., 2006; Fabretti et al., 2009; Marcazzan et al., 2001; Oliveira et al., 2010; Song e Gao, 2011).

O grupo composto pelos elementos com maior enriquecimento (FEn > 100), não é de estranhar, uma vez que nele se inserem os elementos mais comunmente reconhecidos como possíveis traçadores do tráfego rodoviário. Contudo, este não é o caso do Bi, que não é reconhecido como sendo associado ao tráfego rodoviário (Amato et al., 2011).

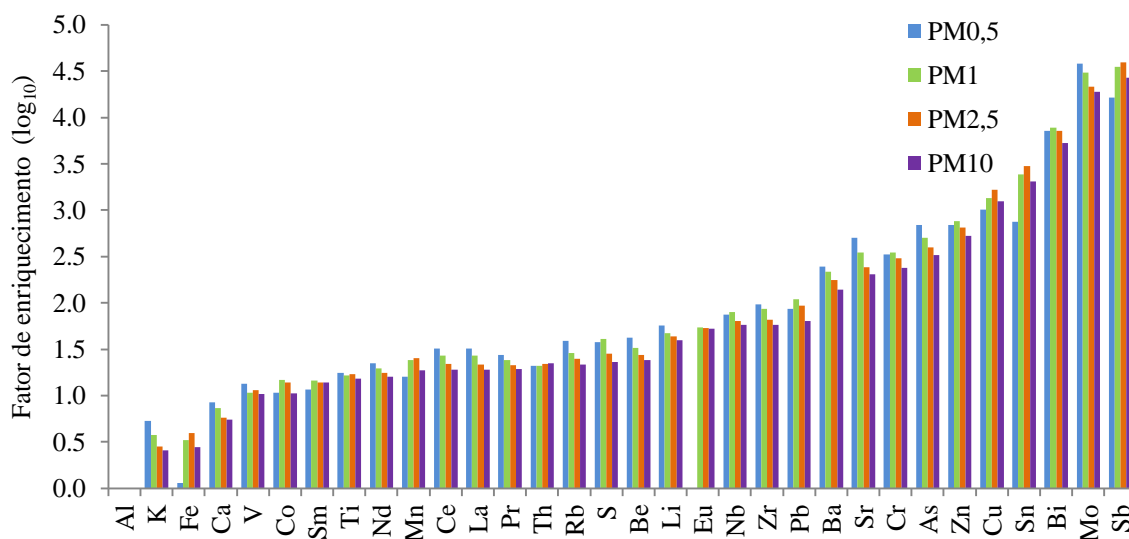


Figura 12 - Fatores de enriquecimento dos elementos químicos analisados, nas quatro frações granulométricas em estudo, em relação ao material telúrico

4.3 Distribuições granulométricas

A determinação da distribuição granulométrica do material particulado (Figura 13), da fração carbonosa (Figura 14), bem como dos elementos predominantes nas PM_x (Figura 15), foi realizada com base nas concentrações calculadas para as diferentes gamas de tamanhos. Recorrendo ao software DistFit, foi ajustada uma função log-normal à distribuição do material particulado e dos seus constituintes.

O material particulado e o carbono orgânico concentram-se predominantemente na fração submicrométrica. As reduzidas dimensões das partículas, tal como do carbono associado, sugerem uma origem predominantemente nas emissões de exaustão.

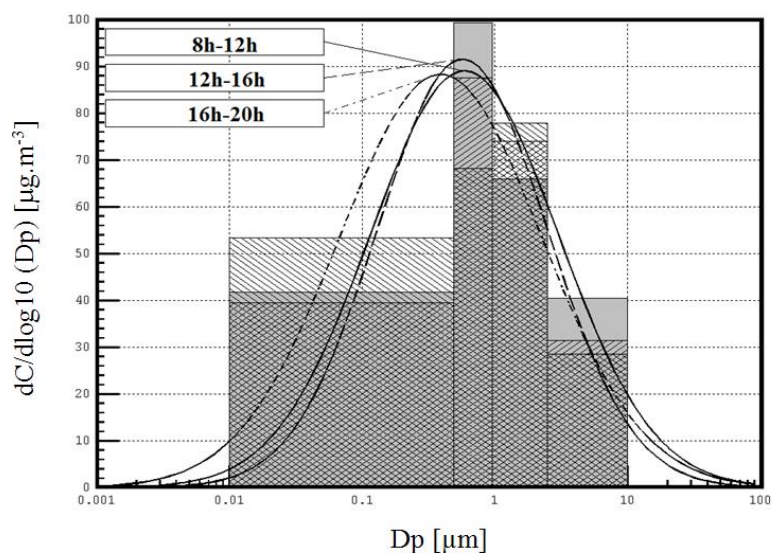


Figura 13 - Distribuição granulométrica da concentração mássica de partículas, típica de um dia de amostragem

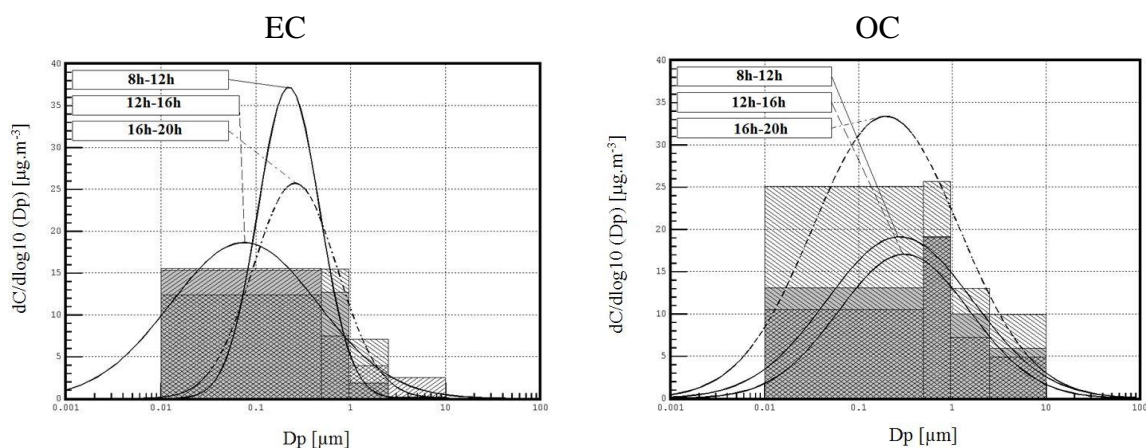


Figura 14 - Distribuição granulométrica da concentração de carbono elementar e orgânico presente nas partículas

O grupo de elementos predominantemente associado à ressuspensão do material do solo apresenta um diâmetro médio superior a 2 μm , enquanto os elementos com origem no desgaste dos pneus e travões exibem um diâmetro variável entre 1 e 2 μm .

É ainda de salientar que o Ba e o S apresentam uma distribuição muito semelhante bem como um diâmetro médio muito próximo, 1,37 μm e 1,39 μm , respetivamente. Estas semelhanças indicam uma origem comum e a possibilidade de existirem numa forma combinada, tal como sulfato de bário, um dos sais de bário tipicamente presentes no enchimento dos calços dos travões.

Em Braga, verifica-se que 56% da massa do material particulado apresenta um diâmetro inferior a 0,5 μm , enquanto 70 e 88% exibe diâmetros inferiores a 1 e 2,5 μm , respetivamente. O diâmetro médio das PM_{10} é $0,45 \pm 0,14 \mu\text{m}$. A distribuição do material particulado pelas diferentes gamas de tamanho é bastante similar à encontrada no Túnel do Marquês, em Lisboa (Pio et al., 2013). Porém, quando comparada com a distribuição apresentada para estudos realizados com dinamómetros, apenas para veículos ligeiros (e.g. Chiang et al., 2012), é possível constatar que os resultados laboratoriais revelam um maior contributo do material particulado para as granulometrias mais finas, encontrando-se 66% do material particulado nas $\text{PM}_{0,4}$ e 80% nas PM_{10} .

O diâmetro médio do material particulado, encontrado para o Túnel de Braga é também semelhante ao apresentado em estudos realizados em New Jersey, nos EUA (0,32-0,56 μm) e Taiwan (0,17-0,52 μm) (Song e Gao, 2011). Contudo distancia-se do valor encontrado para medições realizadas no centro de Inglaterra, que apresentam o pico da distribuição das PM na gama entre 0,10-0,18 μm (Allen et al., 2001).

A fração carbonosa exibe um pico inferior a 1 μm , sendo o diâmetro médio encontrado para o EC de 0,17 μm e para o OC de 0,32 μm . Estes valores encontram-se, uma vez mais, dentro das gamas apresentadas para outros túneis e estudos com dinamómetros. Por exemplo, no Túnel do Marquês, em Lisboa, o EC e o OC apresentaram diâmetros médios inferiores a 1 μm . O estudo elaborado por Kerminen et al. (1997), na Finlândia, num laboratório equipado com dinamómetro, apontou um diâmetro médio de 0,1 μm . No entanto, verifica-se que, em túneis cuja frota contém uma maior percentagem de veículos pesados e motores *diesel*, o diâmetro médio tende a aumentar. Para ilustrar esta última situação, podem referir-se como exemplos os casos do Túnel de Zhujiang, onde o diâmetro

do EC se situou na gama 0,32-0,56 μm (Huang et al., 2006), ou do túnel em Osaka, no Japão, cujo valor foi inferior a 2 μm (Funasaka et al., 1998). Neste último estudo foi obtida uma distribuição bimodal para o OC, com um primeiro pico centrado em 1 μm e um segundo na gama entre 2-10 μm .

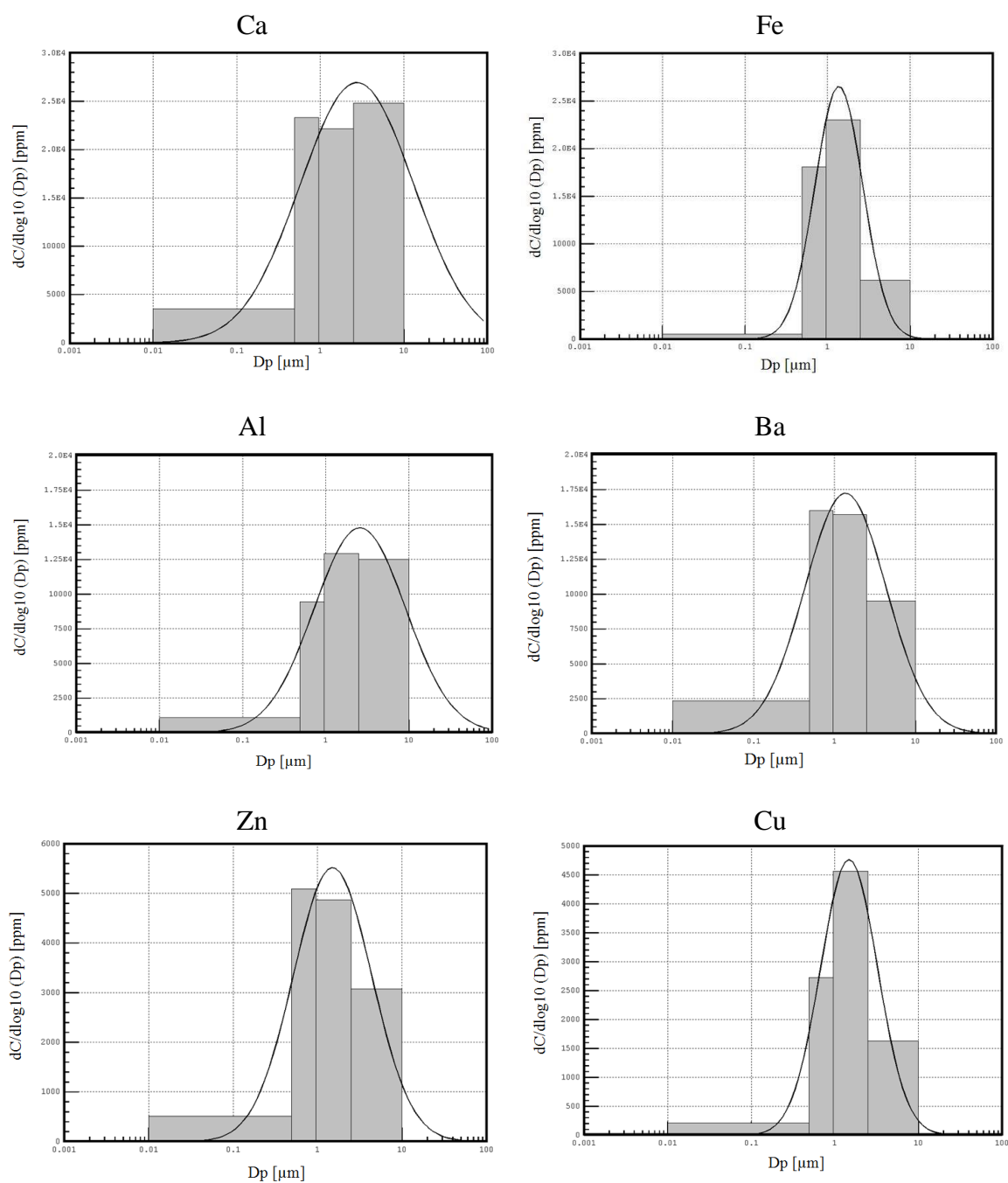


Figura 15 - Distribuição granulométrica da concentração dos elementos presentes nas partículas

No que toca à distribuição granulométrica dos elementos mais abundantes nas partículas amostradas no Túnel de Braga, é possível constatar que, regra geral, estes se concentram nas frações mais finas comparativamente com o descrito para outros túneis. Song e Gao (2011) e Lin et al. (2005) apresentam diâmetros na ordem dos 3,2 a 5,6 μm , para o Al, Ca, Fe e Cu. Ondráček et al. (2011) indicam valores ligeiramente inferiores para os mesmos elementos (2,5-5 μm). Por sua vez, no túnel em estudo, os diâmetros médios encontrados para os elementos predominantes foram de 2,57; 2,74; 1,37; 1,48; 1,37 e 1,50 μm , para o Al, Ca, Fe, Cu, Ba e Zn, respetivamente. No caso do Ba e do Zn, é possível encontrar valores semelhantes aos determinados para Braga, no estudo de Lin et al. (2005) (1,0-1,8 μm). Gietl et al. (2010) apresentam uma gama de diâmetros entre 1,2 e 7,2 μm para o Ba, Fe e Zn, concordante com os resultados obtidos em Braga.

4.4 Fatores de Emissão

As partículas mais finas ($\text{PM}_{0,5}$) são as que apresentam o FE mais elevado (Tabela 12). Os FE obtidos para as restantes granulometrias são 3 a 4 vezes inferiores. Este resultado corrobora as conclusões de inúmeros estudos que indicam que as partículas emitidas pela exaustão são nanométricas (Du e Yu, 2008; Kumar et al., 2013; Liu et al., 2013). No túnel, apesar das emissões de exaustão dominarem, o contributo do desgaste dos componentes dos veículos bem como a ressuspensão do material do solo, são também fontes significativas, atendendo aos fatores de emissão observados para as granulometrias de partículas superiores.

Tal como constatado para o material particulado, também o EC se concentra nas frações mais finas das partículas. Este constituinte carbonáceo apresenta valores 10 vezes superiores na gama de $\text{PM}_{0,5}$, face às restantes confirmando as características ultrafinas dos produtos de combustão e a sua dominância nas emissões de exaustão dos veículos.

É ainda possível constatar que o FE do EC é superior ao do OC apenas para as $\text{PM}_{0,5}$. Contudo em ambos os casos os fatores de emissão diminuem com o aumento do diâmetro das partículas.

Foram também calculados os fatores de emissão para os diferentes elementos analisados (Figura 16), sendo os valores mais elevados relativos aos elementos mais abundantes já descritos no ponto 4.2.3.

Tabela 12 - Fatores de emissão do material particulado e da fração carbonosa

		Fator de emissão (mg.veic ⁻¹ .km ⁻¹)
PM_{0,5}		83,50 ± 17,78
PM_{0,5-1}		23,57 ± 7,50
PM_{1-2,5}		25,48 ± 9,94
PM_{2,5-10}		18,99 ± 10,83
PM_{0,5}	EC	33,71 ± 11,80
	OC	23,64 ± 12,26
PM_{0,5-1}	EC	3,41 ± 2,87
	OC	6,19 ± 3,99
PM_{1-2,5}	EC	1,23 ± 1,07
	OC	4,54 ± 1,90
PM_{2,5-10}	EC	0,28 ± 0,54
	OC	4,42 ± 1,81

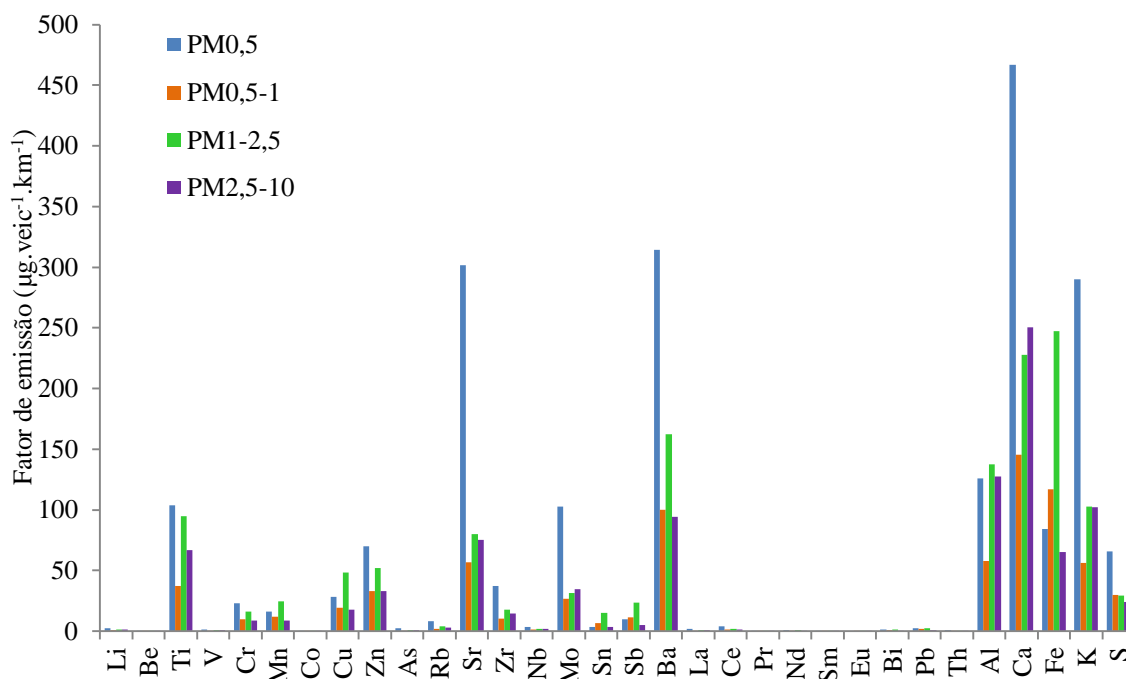


Figura 16 - Fatores de emissão dos elementos presentes nas PM_x

A Tabela 13 apresenta as concentrações e os FE dos poluentes gasosos maioritários nas emissões de exaustão automóveis, medidas no interior do túnel.

No interior do túnel, as concentrações de CO atingem valores 20 vezes superiores aos encontrados no exterior, devido ao importante contributo da combustão incompleta dos combustíveis. No caso do CO₂, a diferença não é tão acentuada, uma vez que no exterior a sua contribuição já é bastante significativa. Por sua vez as concentrações de NO, NO₂ e NO_x foram, respetivamente 53, 47 e 55 vezes superiores às observadas no fundo urbano, confirmando uma origem exclusivamente associada às emissões automóveis no interior do túnel.

Na Figura 17 e 18 é possível observar a variação típica das concentrações de CO₂, CO e óxidos de azoto, ao longo de um dia de amostragem.

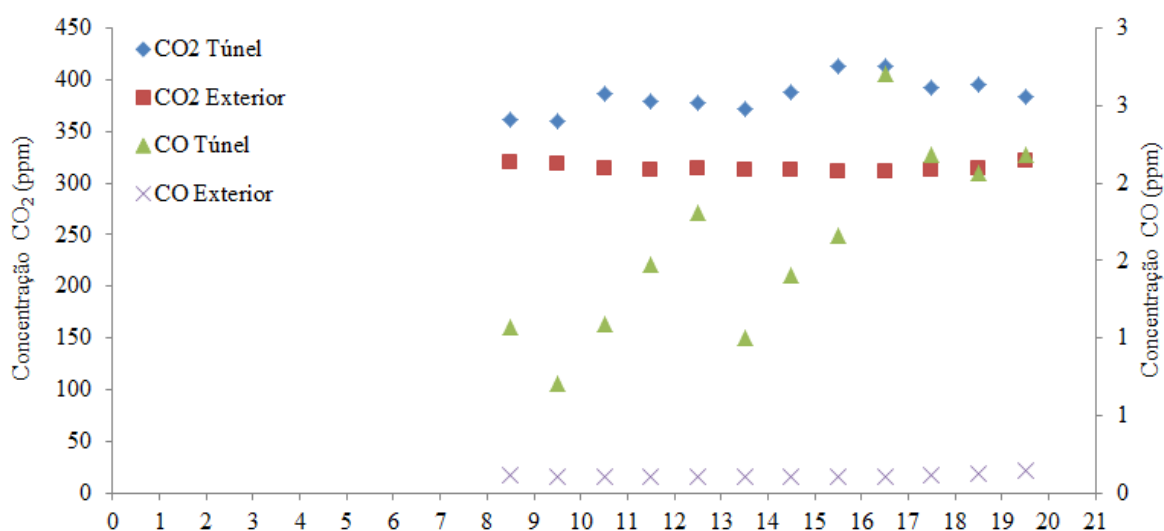


Figura 17 - Variação da concentração de monóxido e dióxido de carbono ao longo de um dia típico de amostragem

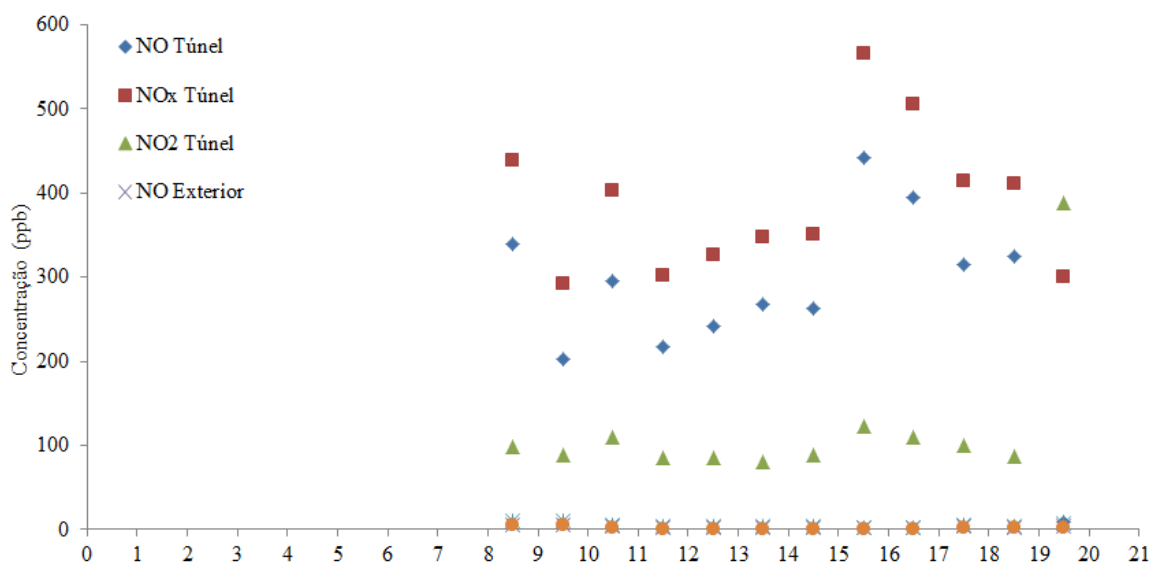


Figura 18 - Variação da concentração de NO, NO₂ e NO_x, ao longo de um dia típico de amostragem

Do conjunto de gases analisados o CO₂ é o que apresenta maior fator de emissão, com uma ordem de grandeza, no mínimo 33 vezes superior aos restantes. Estes resultados mostram que o CO₂ é sem dúvida o poluente gasoso maioritariamente emitido pelos veículos, seguido do CO.

Tabela 13 – Concentrações e fatores de emissão dos gases predominantemente emitidos pelos veículos

	Concentrações (ppm)	Fator de emissão (g.veic ⁻¹ .km ⁻¹)
CO₂	411,10 ± 24,28	212,14 ± 18,17
CO	2,67 ± 1,60	4,09 ± 2,52
NO	0,35 ± 0,08	0,61 ± 0,14
NO₂	0,22 ± 0,06	0,29 ± 0,07
NO_x	0,76 ± 0,19	1,22 ± 0,28

Nas Tabela 14 e 15 são comparados os fatores de emissão do material particulado, fração carbonosa e dos elementos analisados, com valores calculados para outros túneis.

Há uma boa relação entre os fatores de emissão relativos às $PM_{2,5}$, PM_{10} e OC calculados no túnel com os apresentados para um estudo realizado com dinamómetro em Taiwan, apenas com veículos ligeiros com motores *diesel*. No entanto, o mesmo não acontece com os fatores de emissão de EC, que se apresentam superiores para o estudo realizado com dinamómetro, devido ao facto de os veículos em estudo serem todos *diesel*.

A diferença registada entre o fator de emissão do EC e OC, para o Túnel de Braga é bastante inferior à diferença observada em túneis chineses, assemelhando-se mais à apresentada para túneis americanos, cuja frota é dominada por veículos a gasolina.

Em geral, os fatores de emissão dos elementos analisados em Braga são da mesma ordem de grandeza ou inferiores aos apresentados para os restantes túneis. Porém, alguns elementos, como o Ti, o Sr e o Mo, contrariam esta tendência, excedendo os valores apresentados na bibliografia.

Tanto no Túnel da Avenida da Liberdade, como nos restantes túneis, o Al, o Ca e o Fe, são os metais com fatores de emissão dominantes, tanto na fração fina, como na grosseira. O alumínio é predominantemente associado à ressuspensão do material do solo; o cálcio está predominantemente ligado à ressuspensão de material do solo, mas também ao desgaste dos travões; o ferro está relacionado fundamentalmente com o desgaste dos travões. A forte presença de elementos associados ao desgaste dos travões, em Braga, não é de estranhar. A amostragem foi realizada na proximidade de uma saída de um parque subterrâneo, que forçava a travagem dos veículos antes de entrarem em circulação no túnel, promovendo assim o desgaste dos seus componentes. Um outro fator a ter em consideração é a existência de uma curva que precedia o local de amostragem e a proximidade da saída do túnel, que conduziam à redução da velocidade e consequente desgaste dos travões.

Tabela 14 - Comparação dos fatores de emissão calculados para as PM_{2,5}, em mg.veic⁻¹.km⁻¹, obtidos no Túnel da Avenida da Liberdade

(Braga) com valores da literatura

	Túnel Avenida da Liberdade (Braga, Portugal)	Chung-Liao (Taiwan, China)	Sepulveda (Los Angeles, EUA)	Taiwan (dinamómetro)	Bangkok (dinamómetro)	Zhujiang (China)	Kaisermühlen (Viena, Áustria)	Kilborn (Nevada, EUA)	Howell (Utah, EUA)
		(Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009)	(Gillies et al., 2001)	(Chiang et al., 2012)	(Oanh et al., 2010)	(He et al., 2008)	(Handler et al., 2008)	(He et al., 2008)	(He et al., 2008)
%	3	8	26	0	0	18	9.6		
Pesados									
PM _{2,5}	133	38	52	151	230	110	26	24	39
OC	34	5	19	37	47	24	5	6	13
EC	38	15	26	72	107	50	18	7	11
Ti	0,236		0,090					0,010	0,190
V	0,003	0,013	0,050	0,012	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000
Cr	0,049	0,072	0,020	0,043	0,067	0,005		0,012	0,002
Mn	0,053	0,152	0,020			0,019	0,006	0,006	0,006
Co	0,001	0,015		0,014	0,012	0,000			0,000
Cu	0,096	0,037	0,170		0,133	0,037	0,041	0,014	0,012
Zn	0,155	0,149	0,140	0,178	0,131	0,078	0,034	0,023	0,028
As	0,004	0,002		0,012		0,003		0,002	0,001
Sr	0,439	0,008		0,005	0,009				
Mo	0,161		0,010	0,089	0,014	0,019		0,002	0,001
Sn	0,025		0,100						
Sb	0,045	0,026	0,150	0,036					
Ba	0,577	0,154	0,360	0,097					
Pb	0,007	0,292	0,030	0,075	0,044	0,014	0,006	0,003	0,001
Al	0,322	0,405		1,224	0,253		0,470		
Ca	0,840	0,428	0,300	1,136		0,640	0,270	0,310	0,430
Fe	0,448	0,582	2,790	0,900	0,506	1,120	0,770	0,510	0,550
K	0,449	0,379	0,080	0,481		0,140		0,130	0,065
S	0,125	0,170		0,828			0,030		

Tabela 15 - Comparação dos fatores de emissão calculados para as PM₁₀, em mg.veic⁻¹.km⁻¹, obtidos no Túnel da Avenida da Liberdade

(Braga) com valores da literatura								
	Túnel Avenida da Liberdade (Braga, Portugal)	Kaisermühlen (Viena, Áustria)	Tingstad (Gotemburgo, Suécia)	Lundby (Gotemburgo, Suécia)	Caldecott (Oakland, Califórnia)	Sepulveda (Los Angeles, EUA)	Chung-Liao (Taiwan, China)	Taiwan (dinamómetro)
%	3	9,6	10,5	13,7	12,6	2,6	8	0
Pesados								
PM ₁₀	152	62	44	285	106	69	56	167
OC	39	19				25	7	41
EC	39	21				31	19	79
Ti	0,30					0,06		
V	0,00	0,00			0,00	0,03	0,02	0,01
Cr	0,06					0,02	0,09	0,15
Mn	0,06	0,04				0,07	0,17	0,15
Co	0,00					0,01	0,02	0,02
Cu	0,11	0,16	0,17	0,15		0,53	0,04	0,07
Zn	0,19	0,16	0,21	0,24	0,00	0,32	0,28	0,48
As	0,01					0,01	0,02	0,02
Sr	0,51	0,00				0,07	0,02	0,01
Zr	0,08					0,03		
Mo	0,20					0,02		
Sb	0,05		0,03	0,05			0,09	0,04
Ba	0,67	0,06	0,14	0,29		1,04	0,19	0,14
Pb	0,00	0,02	0,04	0,04		0,08		0,22
Al	0,45	1,40				0,56	1,02	1,78
Ca	1,10	2,10				0,80	1,00	1,26
Fe	0,51	3,40				12,39	2,14	1,07
K	0,55					0,26	0,90	0,82
S	0,15	0,28				1,05	0,23	1,25

Na Tabela 16 é efetuada uma comparação das concentrações de CO, CO₂ e NO_x encontradas no interior do Túnel de Braga com outros túneis rodoviários. De modo a permitir uma comparação mais direta e para normalizar as unidades, as concentrações de monóxido e dióxido de carbono no Túnel de Vilnius, foram convertidas para ppm, assumindo a mesma temperatura média e pressão, do Túnel de Braga. As concentrações dos gases foram inferiores no túnel de Braga, relativamente aos restantes. Este resultado não é de estranhar, uma vez que o Túnel da Avenida da Liberdade é dos que apresenta um menor fluxo de tráfego.

Tabela 16 - Comparação das concentrações, dos principais gases emitidos pelos veículos, no interior de túneis rodoviários

Túnel		Volume de tráfego (veic.h ⁻¹)	Concentrações (ppm)		
			CO	CO ₂	NO _x
Avenida da Liberdade (Portugal)	Presente estudo	570	2,67	411	0,223
Marselha (França)	(El Haddad et al., 2009)	1700	4.60		2,20
Vilnius (Lituânia)	(Valiulis et al., 2002)	1800	7,95	457	
Caldecott (EUA)	(Miguel et al., 1998)	3020	24,5	897	

Para a comparação dos fatores de emissão dos gases (Tabela 17) foram selecionados túneis onde se regista circulação apenas de veículos ligeiros, uma vez que o Túnel bracarense apresenta uma reduzida percentagem de pesados.

O valor do FE do NO_x para o túnel de Braga enquadra-se na gama reportada para outras estruturas rodoviárias, aproximando-se dos valores encontrados no Brasil, Suécia e Taiwan. O CO apresenta um valor intermédio, quando comparado com os restantes valores registados, sendo principalmente equiparável ao valor publicado para estudos realizados nos EUA. Os túneis objeto desta comparação apresentam comprimentos e fluxos de tráfego bastante superiores aos do Túnel de Braga e, como tal, são mais suscetíveis a congestionamentos que favorecem uma maior emissão de poluentes. Por outro lado, os seus elevados comprimentos dificultam também a dispersão dos poluentes, ainda que

alguns permanecessem com ventilação forçada durante o período de amostragem. Estes factos ajudam a explicar as concentrações mais elevadas observadas nos túneis de Inglaterra e Brasil.

Tabela 17 - Comparação dos fatores de emissão de CO, CO₂ e NO_x, calculados para o Túnel de Braga, com outros estudos

		Fatores de emissão (g.veic ⁻¹ .km ⁻¹)		
		CO ₂	CO	NO _x
Túnel Avenida da Liberdade (Braga, Portugal)	Presente estudo	212	4,09	1,22
Taiwan (dinamómetro)	(Chiang et al., 2012)	351	1,40	1,74
Fort McHenry (Baltimore, EUA)	(Martins et al., 2006)		3,95	0,50
Jânio Quadros e Maria Maluf (Rio de Janeiro, Brasil)	(Martins et al., 2006)		14,6	1,60
Rua Marylebone (Londres, Inglaterra)	(Jones and Harrison, 2006)		6,55	0,59
Washburn (Houston, EUA)	(McGaughey et al., 2004)		6,60	0,80
Soderleds (Estocolmo, Suécia)	(Kristensson et al., 2004)			1,07
Tuscarora (Pensilvânia, EUA)	(Pierson et al., 1996)		3,04	0,24

Por fim, resta salientar que, tanto os fatores de emissão do CO₂, CO, NO_x como os do material particulado, se encontram dentro da gama de valores apresentados por Ntziachristos et al. (2012) no inventário EMEP/EEA atualizado em maio de 2012.

5. Conclusões

A presente dissertação permitiu adquirir um grande conjunto de informação acerca das emissões do tráfego automóvel no interior de um túnel rodoviário.

Com base no estudo efetuado, foi possível verificar que a concentração de PM_{10} é, em média, cerca de sete vezes superior no interior do túnel comparativamente com o exterior. A diferença é mais acentuada durante a semana, uma vez que, nos dias úteis, há um maior fluxo de veículos a circular no túnel.

A distribuição mássica do material particulado mostrou um predomínio na gama submicrométrica. Mais de 50% da massa de PM_{10} concentra-se na fração granulométrica com diâmetro inferior a $0,5\ \mu m$, ou seja, na gama de maior risco para a saúde pública. Também a fração carbonosa contribui maioritariamente para a fração fina ($PM_{0,5}$), englobando nesta gama 88% do EC e 67% do OC presentes no material particulado analisado.

Relativamente aos elementos analisados, observa-se que existem dois grupos predominantes. O primeiro grupo, constituído por Fe, Ba, Mo, Zn e Cu, está fundamentalmente associado ao desgaste mecânico dos componentes do veículo, surgindo em partículas com diâmetros aerodinâmicos médios entre 1 e $2\ \mu m$. O segundo grupo engloba elementos como o Ca, Al, K, Sr e Ti, tipicamente apontados como provenientes da ressuspensão do material do solo. Estes elementos surgem maioritariamente na fração grosseira, apresentando um diâmetro médio superior a $2\ \mu m$.

A comparação dos resultados obtidos, com os publicados para o Túnel do Marquês, em Lisboa, mostra que as concentrações no interior da estrutura rodoviária da capital são mais elevadas do que as medidas em Braga. Maiores volumes de tráfego, congestionamentos frequentes e declive acentuado justificam os níveis elevados no Marquês face aos registados em Braga. Contudo, verifica-se, em ambos os estudos, uma coincidência do conjunto de elementos predominantes e alguma equiparação quer das percentagens

mássicas dos vários constituintes no material particulado, quer das distribuições granulométricas.

Regra geral, os valores obtidos para os fatores de emissão de material particulado, OC, EC, elementos e gases são inferiores aos reportados para diversos túneis rodoviários localizados noutros países europeus e nos continentes americano e asiático. Por sua vez, os fatores de enriquecimento estão de acordo com os apresentados na bibliografia.

Os dados obtidos com este estudo podem contribuir para melhorar os inventários de emissões existentes e ainda para melhorar a aplicação de modelos de recetor.

6. Trabalho Futuro

De modo a completar a informação obtida com esta dissertação seria interessante analisar o conteúdo em material orgânico presente nos filtros amostrados, permitindo assim diminuir a percentagem da fração ainda desconhecida da composição do aerossol. A análise detalhada da composição orgânica, por cromatografia gasosa-espectrometria de massa ou por outras técnicas complementares, permitirá encontrar traçadores específicos associados a várias granulometrias do material particulado que, possivelmente possibilitarão identificar as emissões de exaustão e de não-exaustão. A criação de “perfis orgânicos” contribuirá para diminuir as incertezas que resultam da aplicação de modelos de recetor a bases de dados ambientais.

Uma outra sugestão passa pela análise do material depositado no piso do túnel. Embora tenha sido recolhida uma amostra do mesmo, não foi possível determinar a sua composição no decorrer deste estudo. A caracterização química e granulométrica deste material permitirá mais facilmente identificar qual o material proveniente da ressuspensão e estimar o seu contributo para as concentrações atmosféricas de matéria particulada. Por outro lado, a análise da composição orgânica e elementar poderá ser o suporte da tentativa de diferenciação entre as diferentes fontes que contribuem para o material presente ou depositado no solo e depois ressuspenso com a passagem dos veículos, particularmente a interação pavimento/pneus e outros processos de desgaste mecânico, bem como o aporte edáfico local.

7. Referências

- Afonso, J., Pio, C., Oliveira, T., 2004. Avaliação da determinação de carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico. In: *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*. Lisboa, pp. 27–29.
- Allen, J., Mayo, P., Hughes, L., Salmon, L., Cass, G., 2001. Emissions of size-segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott Tunnel. *Environmental Science and Technology*, 35(21), pp.4189–4197.
- Almeida, M., 2008. *Desenvolvimento de um método automático de análise de carbono negro e carbono orgânico em aerossóis*. Universidade de Aveiro.
- Almeida, S., Pio, C., Freitas, M., Reis, M., Trancoso, M., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment*, 39(17), pp.3127–3138.
- Almeida-Silva, M., Canha, N., Freitas, M., Dung, H., Dionisio, I., 2011. Air pollution at an urban traffic tunnel in Lisbon, Portugal—an INAA study. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(11), pp.1586–1591.
- Alves, C., 2001. *Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos*. Universidade de Aveiro.
- Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35(32), pp.5485–5496.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43(17), pp.2770–2780.
- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furguer, M., Prévôt, A., Nava, S., Lucareli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., Querol,

- X., 2011. Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(6), pp.2917–2931.
- Ancelet, T., Davy, P., Trompetter, W., Markwitz, A., Weatherburn, D., 2011. Carbonaceous aerosols in an urban tunnel. *Atmospheric Environment*, 45(26), pp.4463–4469.
- Appel, B., Colodny, P., Wesolowski, J., 1976. Analysis of carbonaceous materials in southern California atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology*, 10(4), pp.359–363.
- Arditsoglou, A. e Samara, C., 2005. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. *Chemosphere*, 59(5), pp.669–678.
- Bernstein, J., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S., Williams, P., 2004. Health effects of air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 114(5), pp.1116–1123.
- Birmili, W., Allen, A., Bary, F., Harrison, R., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science and Technology*, 40(4), pp.1144–1153.
- Bond, T. e Bergstrom, R., 2006. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology*, 40(1), pp.27–67.
- Calvo, A., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicent, A., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120–121, pp.1–28.
- Cerqueira, M., Pio, C., Afonso, J., Santos, C., 2004. Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. In *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*. pp. 27–29.

- Cha, S., Carter, P., Bradow, R., 1983. *Simulation of automobile brake wear dynamics and estimation of emissions*, No. SAE 831036.
- Chan, D. e Stachowiak, G., 2004. Review of automotive brake friction materials. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 218(9), pp.953–966.
- Cheng, Y., Lee, S., Ho, K., Chow, J., Watson, J., Louie, P., Cao, J., Hai, X., 2010. Chemically-speciated on-road PM_(2.5) motor vehicle emission factors in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*, 408(7), pp.1621–1627.
- Chiang, H., Lai, Y., Chang, S., 2012. Pollutant constituents of exhaust emitted from light-duty diesel vehicles. *Atmospheric Environment*, 47, pp.399–406
- Dannis, M., 1974. Rubber Dust from the Normal Wear of Tires. *Rubber Chemistry and Technology*, 47(4), pp.1011–1037.
- DIRECTIVA 2008/50/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO relativa à qualidade do ar ambiente e a tornar mais limpo na Europa.
- Du, H. e Yu, F., 2008. Nanoparticle formation in the exhaust of vehicles running on ultra-low sulfur fuel. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(1), pp.4729–4739.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temine-roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J., Gille, G., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment*, 43(39), pp.6190–6198.
- Fabretti, J. F., Sauret, N., Gal, J. F., Maria, P. C., Schärer, U., 2009. Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using Positive Matrix Factorization: The Malraux road tunnel, Nice, France. *Atmospheric Research*, 94(2), pp.320–329.

- Fausser, P., 1999. *Particulate air pollution with emphasis on traffic generated aerosols*, Risø National Laboratory, 1999.
- Finlayson-Pitts, B. e Pitts Jr, 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. A Harcourt Science and Technology Company 525 B Street, Suite 1900, San Diego, California 92101-4495: Academic Press
- Funasaka, K., Miyazaki, T., Kawaraya, T., Tsuruho, K., Mizuno, T., 1998. Characteristics of particulates and gaseous pollutants in a highway tunnel. *Environmental Pollution*, 102(2-3), pp.171–176.
- Garg, B. e Cadle, S., 2000. Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science and Technology*, 34 (21) pp.4463–4469.
- Gehrig, R., Zeyer, K., Bukowiecki, N., Lienemann, P., Poulikakos, L., Furguer, M., Buchmann, B., 2010. Mobile load simulators – A tool to distinguish between the emissions due to abrasion and resuspension of PM₁₀ from road surfaces. *Atmospheric Environment*, 44(38), pp.4937–4943.
- Gelencsér, A., 2004. *Carbonaceous aerosol*. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, Vol .30, Springer, New York.
- Gertler, A., Gillies, J., Pierson, W., Rogers, C., Sagebiel, J., Abu-Allaban, M., Coulombe, W., Tarnay, L., Cahill, T., 2002. Real-world particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a highway tunnel. *Research Report (Health Effects Institute)*, (107), 5.
- Gietl, J., Lawrence, R., Thorpe, A., Harrison, R., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmospheric Environment*, 44(2), pp.141–146.
- Gillies, J., Gertler, A., Sagebiel, J., Dippel, W., 2001. On-road particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) emissions in the Sepulveda Tunnel, Los Angeles, California. *Environmental Science and Technology*, 35(6), pp.1054–1063.

- Hamilton, R. e Mansfield, T., 1991. Airborne particulate elemental carbon: its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(3), pp.715–723.
- Handler, M., Puls, C., Zbiral, J., Marr, I., Puxbaum, H., Limbeck, A., 2008. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermühlen-Tunnel, Vienna. *Atmospheric Environment*, 42(9), pp.2173–2186.
- Harrison, R., Tilling, R., Callén Romero, M., Harrad, S., Jarvis, K., 2003. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment*, 37(17), pp.2391–2402.
- He, L., Hu, M., Huang, X., Zhang, Y., Yu, B., Liu, D., 2006. Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China. *Chemosphere*, 62(10), pp.1565–1573.
- He, L., Hu, M., Zhang, Y., Huang, X., Yao, T., 2008. Fine particle emissions from on-road vehicles in the Zhujiang Tunnel, China. *Environmental Science and Technology*, 42(12), pp.4461–4466.
- Hildemann, L., Markowski, G., Cass, G.R., 1991. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 25(4), pp.744–759.
- Hopke, P., 2003. Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics*, 17(5), pp.255–265.
- Huang, X., Olmez, I., Aras, N., Gordon, G., 1994. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*, 28(8), pp.1385–1391.
- Huang, X., Yu, J., He, L., Hu, M., 2006. Size distribution characteristics of elemental carbon emitted from Chinese vehicles: results of a tunnel study and atmospheric implications. *Environmental Science and Technology*, 40(17), pp.5355–5360.

- Hulskotte, J., van der Gon, H., Jansen, B., Roskam, G., 2013. *Elemental composition of current automobile brake materials. Rapport TNO 2013 R10323.*, The Netherlands.
- Hung-Lung, C. e Yao-Sheng, H., 2009. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study. *Atmospheric Environment*, 43(26), pp.4014–4022.
- Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., Furuta, N., 2007. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 41(23), pp.4908–4919.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: Working Group I: The Scientific Basis* J. T. Houghton et al., eds., The Press Syndicate of The University Cambridge.
- Jacobson, M., Hansson, H., Noone, K., Charlson, R., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 38(2), pp.267–294.
- Jankowski, N., Schmidl, C., Marr, I., Bauer, H., Puxbaum, H., 2008. Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples. *Atmospheric Environment*, 42(34), pp.8055–8064.
- Jones, A e Harrison, R., 2006. Estimation of the emission factors of particle number and mass fractions from traffic at a site where mean vehicle speeds vary over short distances. *Atmospheric Environment*, 40(37), pp.7125–7137.
- Jozwicka, M., van der Gon, H., Hulskotte, J., Kranenburg, R., 2013. The art of non-exhaust emission inventorying and application in scientific studies. In *Urban Air Quality: the Challenge of Non-exhaust Road Transport Emissions. Barcelona*.
- Karanasiou, A., Siskos, P. e Eleftheriadis, K., 2009. Assessment of source apportionment by Positive Matrix Factorization analysis on fine and coarse urban aerosol size fractions. *Atmospheric Environment*, 43(21), pp.3385–3395.

- Kennedy, P., Gadd, J., Moncrieff, I., 2002. Emission factors for contaminants released by motor vehicles in New Zealand. *Ministry of Transport, Wellington and Infrastructure Auckland*. 96pp.
- Kerminen, V., Mäkelä, T., Ojanen, C., Hillamo, R., 1997. Characterization of the particulate phase in the exhaust from a diesel car. *Environmental Science and Technology*, 31(7), pp.1883–1889.
- Keuken, M., Moerman, M., Voogt, M., Blom, M., weijers, E., Röckmann, T., Dusek, U., 2013. Source contributions to PM_{2.5} and PM₁₀ at an urban background and a street location. *Atmospheric Environment*, 71, pp.26–35.
- Kittelson, D., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5), pp.575–588.
- Kleeman, M., Schauer, J., Cass, G.R., 2000. Size and Composition Distribution of Fine Particulate Matter Emitted from Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 34(7), pp.1132–1142.
- Kolioussis, M. e Pouftis, C., 2000. *Calculation of tyre mass loss and total waste material from road transport*. Thessaloniki, Greece: Diploma Thesis Laboratory of Applied Thermodynamics Report No. 0010.
- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 38(5), pp.657–673.
- Kulkarni, P., Chellam, S., Fraser, M., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 40(3), pp.508–520.
- Kumar, P., Pirjola, L., Ketzel, M., Harrison, R., 2013. Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review. *Atmospheric Environment*, 67, pp.252–277.

- Kupiainen, K., Tervahattu, H., Räisänen, M., Mäkelä, T., Aurela, M., Hillamo, R., 2005. Size and composition of airborne particles from pavement wear, tires, and traction sanding. *Environmental Science e Technology*, 39(3), pp.699–706.
- Laschober, C., Limbeck, A., Rendl, J., Puxbaum, H., 2004. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen-tunnel (Vienna, Austria). *Atmospheric Environment*, 38(14), pp.2187–2195.
- Laumbach, R. e Kipen, H., 2012. Respiratory health effects of air pollution: update on biomass smoke and traffic pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 129(1), pp.3–11.
- Legret, M. e Pagotto, C., 1999. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Science of the Total Environment*, 235(1-3), pp.143–150.
- Lin, C., Chen, S., Huang, K., Hwang, W., Chang-Chien, G., Lin, W., 2005. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environmental Science and Technology*, 39(21), pp.8113-8122.
- Liu, H., Rönkkö, T., Keskinen, J., 2013. Impact of vehicle development and fuel quality on exhaust nanoparticle emissions of traffic. *Environmental Science and Technology*, 47(15), pp.8091–8092.
- Luhana, L., Sokhi, R., Warner, L., Mao, H., Boulter, P., McCrae, I., Wright, J., Osborn, D., 2001. *Characterisation of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles - Vehicle exhaust particulates characterisation properties, instrumentation and sampling requirements* European Commission – DG TrEn (2001)
- Luhana, L., Sokhi, R., Warner, L., Mao, H., Boulter, P., McCrae, I., Wright, J., Osborn, D., 2004. *Characterisation of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles - Measurement of non-exhaust particulate matter. Characterisation of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles. Version2.0 – October 2004* European Commission – DG TrEn (2004)

- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R., 2001. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35(27), pp.4639–4650.
- Martins, L., Andrade, M., Freitas, E., Pretto, A., Gatti, L., Albuquerque, E., Tomaz, E., Guardani, M., Martins, M., Junior, O., 2006. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. *Environmental Science and Technology*, 40(21), pp.6722–6729.
- McGaughey, G., Desai, N., Allen, D., Seila, R., Lonneman, W., Fraser, M., Harley, R., Pollack, A., Ivy, J., Price, J., 2004. Analysis of motor vehicle emissions in a Houston tunnel during the Texas Air Quality Study 2000. *Atmospheric Environment*, 38(20), pp.3363–3372.
- Miguel, A., Kirchstetter, T., Harley, R., Hering, S., 1998. On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32(4), pp.450–455.
- Milani, M., Pucillo, F., Ballerini, M., Camatini, M., Gualtieri, M., Martino, S., 2004. First evidence of tyre debris characterization at the nanoscale by focused ion beam. *Materials Characterization*, 52(4-5), pp.283–288.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W., 2009. Identification of chemical tracers in the characterisation and source apportionment of inhalable inorganic airborne particles: an overview. *Biomarkers*, 14 (S1), 17-22.
- Mui, K. e Shek, K., 2005. Influence of in-tunnel environment to in-bus air quality and thermal condition in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*, 347(1), 163-174.
- Negral, L., Moreno-Grau, S., Moreno, J., Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., 2008. Natural and Anthropogenic Contributions to PM₁₀ and PM_{2.5} in an Urban Area in the Western Mediterranean Coast. *Water, Air, and Soil Pollution*, 192(1-4), pp.227-238.

- NHMRC - National Health and Medical Research Council, 2008. Air Quality in and Around Traffic Tunnels - Final Report. Department of Health and Ageing of the Australian Government.
- Ntziachristos, L., Samaras, Z., Kouridis, C., Hassel, D., McCrae, I., Hickman, J., Zierock K., Andre, M., Winther, M., Gorissen, N., Boulter, P., Joumard, R., Rijkeboer, R., Geivanidis, S., Hausberguer, S., 2012. EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009, updated May 2012.
- Nunes, T. e Pio, C., 1993. Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(8), pp.1339–1346.
- Oanh, K., Thi, N., Thiansathit, W., Subramanian, R., Winijkul, E., Paw-Armart, I., 2010. Compositional characterization of PM_{2.5} emitted from in-use diesel vehicles. *Atmospheric Environment*, 44(1), pp.15–22.
- Ohta, S. e Okita, T., 1984. Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas. *Atmospheric Environment*, 18(11), pp.2439–2445.
- Oliveira, C., Pio, C., Caseiro, A., Santos, P., Nunes, T., Mao, H., Sokhi, R., 2010. Road traffic impact on urban atmospheric aerosol loading at Oporto, Portugal. *Atmospheric Environment*, 44(26), pp.3147–3158.
- Oliveira, T., 2006. *O aerosol carbonoso em atmosferas rurais e remotas da Europa*. Universidade de Aveiro.
- Ondráček, J., Schawarz, J., Ždímal, V., Andělová, L., Vodička, P., Bízek, V., Tsai, C., Chen, S.-C., Smolík, J., 2011. Contribution of the road traffic to air pollution in the Prague city (busy speedway and suburban crossroads). *Atmospheric Environment*, 45(29), pp.5090–5100.
- Pant, P. e Harrison, R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, 77, pp.78–97.

- Petzold, A. e Niessner, R., 1995. Method comparison study on soot-selective techniques. *Microchimica Acta*, 117(3-4), pp.215–237.
- Phuleria, H., Sheesley, R., Schauer, J., Fine, P., Sioutas, C., 2007. Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmospheric Environment*, 41(22), pp.4653–4671.
- Pierson, W., Gertler, A., Robinson, N., Sagebiel, J., Zielinska, B., Bishop, g., Stedman, D., Zweidinger, R., Ray, W., 1996. Real-world automotive emissions—Summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora mountain tunnels. *Atmospheric Environment*, 30(12), pp.2233–2256
- Pierson, W. e Brachaczek, W., 1982. Particulate matter associated with vehicles on the road. II. *Aerosol Science and Technology*, 2(1), pp.1–40.
- Pinho, I., 2011. *Carbono orgânico e elementar em partículas em suspensão em habitações*. Universidade de Aveiro.
- Pio, C., Nunes, T., Santos, I., 1992. Estudo da Composição Química e Granulométrica do Aerossol na Atmosfera Marinha e Industrial. *3ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Volume 1, pp.11–21.
- Pio, C., Castro, L., Ramos, M., 1994. Differentiated Determination of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Aerossol Particles by a Thermal-Optical Method. *Physico - Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, European Commission Report EUR 15609/2 EN, Brussels.*, p.p 706–710.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artíñano, B., Matos, M., 2011. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45(34), pp.6121–6132.
- Pio, C., Mirante, F., Oliveira, C., Matos, M., Caseiro, A., Oliveira, C., Querol, X., Alves, C., Martins, N., Cerqueira, M., Camões, F., Silva, H., Plana, F., 2013. Size-segregated

- chemical composition of aerosol emissions in an urban road tunnel in Portugal. *Atmospheric Environment*, 71, pp.15–25.
- Plotkin, S., 2007. Examining Fuel Economy and Carbon Standards for Light Vehicles. Discussion Paper No. 2007-1. International Transport Forum. , pp.1–41.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 44(46), pp.7520–7540.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C., Artiñano, B., Hansson, H., Harrison, R., Buringh, E., Brink, H., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38(38), pp.6547–6555.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C., 2004. Comparative PM₁₀–PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment*, 328(1–3), pp.95–113.
- Rogge, W., Hildemann, L., Mazurek, M., Cass, G., Simoneit, B., 1993. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, 27(9), pp.1892–1904.
- Sánchez, O., Ynoue, R., Martis, L., Astolfo, R., Miranda, R., Freitas, E., Borges, A., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., Andrade, M., 2009. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 149(1-4), pp.241-249.
- Sánchez de la Campa, A., Pio, C., de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., González-Castadeno, Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental Research*, 109 (6), pp. 671–681.

- Sanders, P., Xu, N., Dalka, T., Maricq, M., 2003. Airborne brake wear debris: size distributions, composition, and a comparison of dynamometer and vehicle tests. *Environmental Science and Technology*, 37(18), pp.4060–4069.
- Sarkar, A., Jain, M., Parashar, D., 2001. Measurements of carbonaceous aerosols at urban and remote marine sites. *Current Science*, 80(April).
- Seinfeld, J. e Pandis, S., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc. Wiley Interscience.
- Seinfeld J. e Pandis S., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*. 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc. Wiley Interscience.
- Shi, J., Khan, A., Harrison, R., 1999. Measurements of ultrafine particle concentration and size distribution in the urban atmosphere. *Science of The Total Environment*, 235(1-3), pp.51–64.
- Solomon, S., Plattner, G., Knutti, R., Friedlingstein, P., 2009. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(6), pp.1704–1709.
- Song, F. e Gao, Y., 2011. Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey–New York metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 45(37), pp.6714–6723
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36(30), pp.4735–4744.
- Sundvor, I., Balaguer, N., Viana, M., Querol, X., Reche, C., Amato, F., Mellios, G., Guerreiro, C., 2012. Road traffic's contribution to air quality in European cities, (November).

- Thorpe, A. e Harrison, R., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *The Science of the Total Environment*, 400(1-3), pp.270-282.
- Valiulis, D., Čeburnis, D., Šakalys, J., Kvietkus, K., 2002. Estimation of atmospheric trace metal emissions in Vilnius City, Lithuania, using vertical concentration gradient and road tunnel measurement data. *Atmospheric Environment*, 36, pp.6001–6014.
- Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, 35(32), pp.5525–5536.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), pp.1217–1232.
- Yan, B., Zheng, M., Hu, Y., Ding, X., Sullivan, A., Weber, R., Baek, J., Edgerton, E., Russel, A., 2009. Roadside, urban, and rural comparison of primary and secondary organic molecular markers in ambient PM_{2.5}. *Environmental science e technology*, 43(12), pp.4287–4293.
- Zhu, C., Chen, C., Cao, J., Tsai, C., Chou, C., Liu, S., Roam, G., 2010. Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmospheric Environment*, 44(23), pp.2668-2673.
- Zhu, Y., Hinds, W., Kim, S., Sioutas, C., 2002. Concentration and Size Distribution of Ultrafine Particles Near a Major Highway. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(9), pp.1032–1042.